



Universidade do Minho

Maria Emília Antunes Gonçalves

Estudo comparativo de duas gamas de corantes reativos polifuncionais

Dissertação de mestrado
Mestrado em Engenharia têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Jorge Santos

Declaração

Nome: Maria Emília Antunes Gonçalves

Endereço eletrónico: goncalvesemilia1@gmail.com

Cartão de cidadão: 11683728

Título de dissertação: Estudo comparativo de duas gamas de corantes reativos polifuncionais

Orientador: Professor Doutor Jorge Santos

Ano de conclusão: 2019

Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho

Data / /

Agradecimentos

A concretização de uma dissertação é uma realização de aptidões adquiridas academicamente, profissionalmente e socialmente, sendo assim só me resta agradecer a todas as pessoas que de alguma maneira me foram apoiando neste percurso.

Quero deixar um agradecimento especial à minha família, que sempre foram o meu maior pilar, o meu tudo, amigos e todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para esta realização.

Um agradecimento em especial ao Sr. Francisco Jesus pelo apoio técnico na gama de corantes polifuncionais BEZAKTIV, assim como à Eng^a Rosa Branca na gama de corantes AVITERA.

Um muito obrigado à Anabela, técnica do laboratório, pela disponibilidade e paciência ao longo deste percurso.

A todos os professores e amigos que me acompanharam nestes últimos cinco anos, na Universidade do Minho, aos professores quero agradecer por todo o conhecimento transmitido, disponibilidade, e sobre tudo pela amabilidade, sim estamos em casa. Aos meus colegas/amigos académicos porque criei laços para a vida, e foram eles que de alguma maneira me incentivaram e apoiaram.

Contudo não poderia deixar um agradecimento especial ao meu orientador Professor Doutor Jorge Santos, pela disponibilidade, pela partilha de conhecimento, pelo apoio, pela orientação na elaboração da presente dissertação.

Resumo

A crescente competitividade que se verifica em todos os setores industriais, faz com que as empresas procurem cada vez mais reduzir os custos de processamento e o impacto ambiental dos processos que desenvolvem. Neste contexto a indústria têxtil e o setor dos acabamentos e tingimento em particular têm vindo a apostar cada vez mais na redução do consumo de água, químicos e energia, no sentido de tornar os seus processos ambientalmente mais sustentáveis e reduzir os tempos de processamento e os custos energéticos associados aos mesmos. Este paradigma revela-se especialmente importante no caso do tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos, dado o elevado consumo de tempo, químicos, água e energia que lhes estão associados.

Procurando responder a estes desafios, os produtores de corantes têm vindo a lançar no mercado novas gamas de corantes reativos polifuncionais que, supostamente, consomem menos quantidades de eletrólitos, tingem a temperaturas inferiores e são mais fáceis de lavar, não necessitam por isso de lavagens finais tão intensivas para remoção do corante hidrolisado, nem de temperaturas tão elevadas, face aquelas que se utilizam habitualmente.

Sendo os corantes da gama BEZAKTIV GO e AVITERA SE anunciados como corante reativos polifuncionais que apresentam as vantagens anteriormente enunciadas, decidiu-se proceder à realização de um estudo comparativo dos mesmos, em especial no que se refere às propriedades de solidez dos tintos, com eles produzidos e os comportamentos tintorial que demonstram durante a sua aplicação.

Concluído o estudo, foi possível perceber que os tintos produzidos com as duas gamas de corantes são no geral excelentes, excetuando no que se refere à solidez à luz, sendo neste caso os resultados obtidos apenas razoáveis. Confirma-se assim a elevada facilidade de lavagem que permite a remoção final do corante hidrolisado presente no material a temperaturas bastantes abaixo dos 100° C, habitualmente usadas nas outras gamas. No que se refere ao comportamento tintorial, as duas gamas de corantes não apresentam diferenças muito significativas entre si. É, no entanto, de realçar o facto de todos os corantes analisados terem apresentado rendimentos tintoriais que se encontram bastante abaixo daquilo que seria espectável para corantes com estas características, que são habitualmente anunciados como proporcionando rendimentos bastantes elevados.

Abstract

The growing competitiveness in all industrial sectors means that companies are increasingly looking to reduce processing costs and the environmental impact of the processes they are developing. In this context, the textile industry and the finishing and dyeing sector in private are increasingly focusing on reducing water, chemical and energy consumption in order to make their processes more environmentally sustainable and reduce processing times and costs, energy costs associated with them. This paradigm is especially important in the case of the dyeing of cellulosic fibers with reactive dyes, given the high consumption of time, chemicals, water and energy associated with them.

Addressing these challenges, dye producers have been launching new ranges of polyfunctional reactive dyes that are supposed to consume fewer amounts of electrolytes, dye at lower temperatures, and are easier to wash, so they do not need such intensive final washes for the removal of the hydrolyzed dye, nor of such high temperatures, compared to those which are commonly used.

As the dyes of the range BEZAKTIV GO and AVITERA SE are announced as polyfunctional reactive dyes which present the advantages described above, it was decided to carry out a comparative study of them, especially with regard to the solidity properties of the dyes, with them produced and the tintorial behaviors that they demonstrate during their application.

Concluding the study, it was possible to perceive that the dyes produced with the two ranges of dyes are generally excellent, except for light fastness, in which case the results obtained are only reasonable. There is thus confirmed the high washability which allows the final removal of the hydrolyzed dye present in the material at temperatures well below 100 ° C, usually used in the other ranges. Concerning the dyeing behavior, the two dye ranges do not present very significant differences between them. It should be noted, however, that all the dyes analyzed have shown dye yields which are well below what would be expected for dyes with these characteristics, which are usually reported as yielding quite high yields which.

Índice Geral

1	Introdução.....	1
1.1	Contextualização e motivação	1
1.2	Objetivos	1
1.3	Descrição do trabalho desenvolvido.....	2
2	Fibras têxteis.....	3
2.1.1	Algodão	3
2.2	Tratamento prévio.....	6
2.2.1	Operações de tratamento prévio.....	6
2.3	Tingimento das fibras têxteis.....	7
2.3.1	Processos de tingimento	7
2.3.2	Corantes	7
2.3.3	Corantes reativos	8
2.3.4	Corantes reativos polifuncionais	12
2.4	Avaliação do comportamento tintorial dos corantes	17
2.4.1	Avaliação da cinética de tingimento	17
2.4.2	Determinação da curva de esgotamento de um corante.....	18
2.4.3	Lei de BEER-LAMBERT	18
3	Desenvolvimento experimental.....	21
3.1	Materiais utilizados	21
3.1.1	Introdução	21
3.1.2	Reagentes.....	21
3.1.3	Material têxtil	21
3.2	Métodos	22

3.2.1	Processos de tingimento	22
3.2.2	Avaliação da solidez dos tintos	23
3.2.3	Avaliação do comportamento tintorial dos corantes.....	26
4	Apresentação e discussão dos resultados	30
4.1	Solidez dos tintos.....	30
4.1.1	Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino	30
4.1.2	Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial	30
4.1.3	Solidez dos tintos à luz.....	31
4.1.4	Solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido	31
4.1.5	Solidez dos tintos à água.....	31
4.1.6	Avaliação global da solidez dos tintos produzidas com as duas gamas de corantes	32
4.2	Análise da estabilidade espectral dos corantes.....	33
4.2.1	Corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO	33
4.2.2	Corante BEZAKTIV RED GO	34
4.2.3	Corante BEZAKTIV BLUE GO	37
4.2.4	Corante AVITERA YELLOW SE.....	39
4.2.5	Corante AVITERA RED SE.....	41
4.2.6	Corante AVITERA BLUE SE	42
4.3	Avaliação do comportamento tintorial dos corantes	44
4.3.1	Corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO	44
4.3.2	Corante BEZAKTIV RED GO	45
4.3.3	Corante BEZAKTIV BLUE GO	46
4.3.4	Avaliação do comportamento tintorial dos corantes BEZAKTIV GO quando aplicados em tricromia	48
4.3.5	Corante AVITERA YELLOW SE.....	49

4.3.6	Corante AVITERA RED SE	50
4.3.7	Corante AVITERA BLUE SE	50
4.3.8	Avaliação do comportamento tintorial dos corantes AVITERA em tricromia	51
5	Conclusão	53
6	Perspetivas futuras	54

Índice de Figuras

Figura 1: Flor e cápsula do algodão (mundodeflores, 2015).....	3
Figura 2: Estrutura da fibra de algodão (Bacherier & Gourlot, 2018)	4
Figura 3: Fórmula estrutural da celulose (Merck, 2019).....	5
Figura 4: Comparação do processo de tingimento dos corantes BEZAKTIV GO (linhas verdes) com os (BEZAKTIV S) (linha cinza) (CHT, 2015)	14
Figura 5: Curva de esgotamento característica de um corante reativo	17
Figura 6: Representação do perfil SEF de dois corantes reativos	17
Figura 7: Processo de tingimento das amostras utilizado em laboratório	23
Figura 8: Processo utilizado para a avaliação da estabilidade espectral dos corantes	27
Figura 9: Processo de tingimento utilizado para o traçado das curvas de esgotamento dos corantes	29
Figura 10: Resultado do teste de solidez dos tintos á luz	31
Figura 11: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO	34
Figura 12: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV RED GO.....	35
Figura 13: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV RED GO tamponado a pH 5	36
Figura 14: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV BLUE GO.....	38
Figura 15: Estabilidade espectral do corante AVITERA YELLOW SE	39
Figura 16: Estabilidade espectral do corante AVITERA YELLOW SE tamponada pH 5	41
Figura 17: Estabilidade espectral do corante AVITERA RED SE	42
Figura 18: Estabilidade espectral do corante AVITERA BLUE SE	43
Figura 19: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO	45
Figura 20: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV RED GO	46
Figura 21: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV BLUE GO	47
Figura 22: Esgotamento dos corantes BEZAKTIV em tricromia	48
Figura 23: Curva de esgotamento do corante AVITERA YELLOW SE	49
Figura 24: Curva de esgotamento do corante AVITERA RED SE.....	50
Figura 25: Curva de esgotamento do corante AVITERA BLUE SE.....	51
Figura 26: Esgotamento dos corantes AVITERA em tricromia	52

Índice de Tabelas

Tabela 1: Receita com Bezaktiv/Avitera.....	22
Tabela 2: Composição das soluções de tingimento.....	27
Tabela 3: Resultado de solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino	30
Tabela 4: Resultados da solidez dos tintos á lavagem doméstica e industrial.....	30
Tabela 5: Resultado dos testes de solidez dos tintos à fricção a seco e húmido.....	31
Tabela 6: Resultados da Solidez dos tintos à água.....	32
Tabela 7: Intensidade colorística (K/S) dos corantes	47

1 Introdução

1.1 Contextualização e motivação

O principal objetivo da indústria tintureira consiste na reprodução das cores desejadas pelos seus clientes, de forma eficiente e lucrativa, garantindo simultaneamente a uniformidade do tinto, os níveis de solidez exigidos e a redução do impacto ambiental associado ao processo de aplicação. No entanto, a prossecução destes objetivos apenas se torna possível através de uma criteriosa seleção dos corantes a utilizar em cada caso e do desenvolvimento de processos de aplicação que proporcionem a obtenção dos resultados desejados, no mais curto espaço de tempo e com o menor consumo de água, energia e agentes químicos envolvidos no processo.

De entre os fatores anteriormente enunciados, deve, no entanto, realçar-se o facto de a seleção de corantes ser o elemento chave de todo este processo de tomada de decisões, uma vez que vai condicionar todas as variáveis do processo de tingimento, nomeadamente a temperatura de aplicação, os níveis de solidez obtidos e a maior ou menor propensão à obtenção de tintos não conformes. Assim, este processo de seleção deverá ser alvo de especial atenção, dado o seu impacto nos resultados finais obtidos.

1.2 Objetivos

Pretende-se com o presente trabalho, realizar um estudo comparativo do comportamento tintorial de duas gamas de corantes reativos polifuncionais, utilizadas no tingimento de fibras celulósicas.

De modo a conseguir atingir esse objetivo foram desenvolvidas as seguintes tarefas:

- Avaliação das propriedades de solidez dos tintos, como a solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, ao suor ácido e alcalino, à fricção a seco e húmido, à água e à luz, produzidos com cada gama de corante estudadas;
- Avaliação do comportamento tintorial dos corantes quando aplicados isoladamente e em tricromias;
- Avaliação da introdução de medidas corretivas nos processos de tingimento, no sentido de reduzir a probabilidade da obtenção de tintos não conformes.

1.3 Descrição do trabalho desenvolvido

De acordo com os objetivos anteriormente definidos, o estudo comparativo das duas gamas de corantes reativos polifuncionais alvo deste estudo centrou-se essencialmente na avaliação do seu comportamento tintorial, dos níveis de solidez dos tintos com elas produzidos e na identificação da maior ou menor propensão que cada uma delas apresenta para produção de tintos não conformes, em especial no caso da produção de cores claras.

No decurso da análise do comportamento tintorial de cada uma das tricromias, foi também avaliada a possibilidade de introduzir correções nos respetivos processos de tingimento, no sentido de proceder à sua otimização, procurando encurtar os tempos de processamento e reduzir o risco de obtenção de tintos não conformes e o impacto ambiental dos respetivos processos de aplicação.

2 Fibras têxteis

As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, possibilitando a sua aplicação em produtos muito diversificados que vão desde o vestuário, até à decoração e têxteis técnicos.

As fibras têxteis dividem-se em dois grandes grupos, as fibras de origem natural e as de origem não natural. Dentro das fibras naturais temos as de origem animal e as de origem vegetal. Por sua vez, nas não naturais existem as sintéticas, totalmente sintetizadas pelo homem, e as artificiais, que são também produzidas por processos industriais, quer a partir de polímeros naturais transformados por ação química de reagentes químicos quer por polímeros obtidos por síntese química. (Araújo & Castro, 1984, pp. 1-11)

2.1.1 Algodão

O algodão é uma fibra têxtil usada há mais de 7000 anos e está ligada à origem do vestuário e à evolução da produção de artigos têxteis. Atualmente os maiores produtores mundiais de algodão são os Estados Unidos, a China, a União das Repúblicas Socialistas Soviéticas, a Índia e o México.

Hoje em dia, o algodão pode ser geneticamente alterado, existindo vários processos que permitem o seu aperfeiçoamento, tendo como principal objetivo o aumento do comprimento das fibras. Por outro lado, produz-se também cada vez mais algodão biológico ou orgânico, que se caracteriza por ser cultivado sem recurso a produtos químicos, utilizando fertilizantes.

Durante o ciclo de crescimento, a planta do algodão atinge a altura de 1.5 m. Após a floração que dura três dias, as pétalas soltam-se e forma-se uma cápsula.



Figura 1: Flor e cápsula do algodão (mundodeflores, 2015)

O ciclo de desenvolvimento das fibras de algodão ocorre no interior da cápsula e o seu crescimento dá-se em duas fases.

Na primeira fase cada fibra atinge o seu comprimento máximo, apresentando-se como um cilindro oco. A parede interna é formada por celulose e designada por camada primária. A parede externa é designada por cutícula e é formada por cera, pectinas e gorduras.

Na segunda fase desenvolve-se a camada secundária da fibra, a qual é essencialmente constituída por celulose. A espessura desta camada aumenta rapidamente, por deposição de camadas da celulose, dando origem à formação de subcamadas características da camada secundária.

No final do seu desenvolvimento as fibras apresentam um canal interno oco, designado por lúmen.

No fim da segunda fase, a maturação da fibra está completa e a cápsula estala devido à pressão exercida pelas fibras, libertando-as. As fibras do algodão ficam então expostas ao ar, começando a secar, à medida que se dá a evaporação da água.

Nesta etapa as fibras de algodão perdem a sua forma cilíndrica, ficando achatadas e torcidas sobre o seu próprio eixo. A secção transversal da fibra que era circular passa a ter a forma de um feijão.

Concluído o seu processo de crescimento, podemos distinguir as diferentes partes da estrutura da fibra de algodão, que se encontram representadas na figura 2. (Bacherier & Gourlot, 2018)

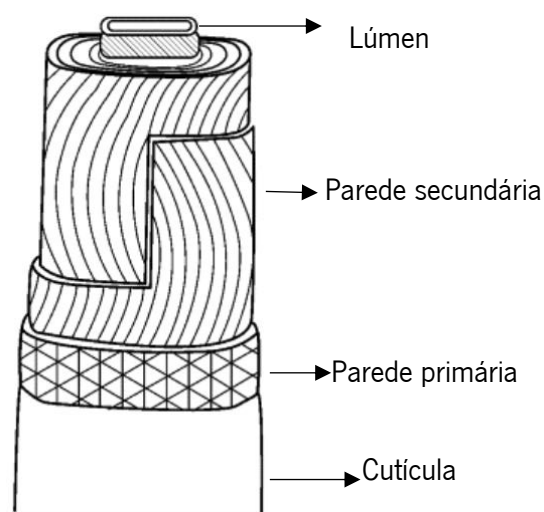


Figura 2: Estrutura da fibra de algodão (Bacherier & Gourlot, 2018)

A espessura das paredes primária e secundária varia de 0,35 a 15,5 μm e o diâmetro do lúmen entre 11,9 e 21,5 μm .

Quimicamente, a composição média do algodão pode ser descrita da seguinte forma (Araújo & Castro, 1984, p. 50):

- Celulose – 85,5%
- Óleos e ceras – 0,5%
- Proteínas, pectoses e matéria corante – 5,0%
- Minerais – 1,0%
- Água – 8,0%

As impurezas presentes nas fibras são removidas através de tratamentos alcalinos à ebulição e de tratamentos oxidativos destinados a aumentar a hidrofiliidade e o grau de branco da fibra antes do tingimento e acabamento.

Assim, após as operações de tratamento prévio, as fibras de algodão são constituídas quase exclusivamente por celulose, e se as operações descritas forem corretamente realizadas a degradação da fibra é bastante reduzida

A celulose cuja fórmula química é $(C_6 H_{10} O_5)_n$, surge em longas cadeias moleculares tal como representado na figura 3, dispostas paralelamente, formando uma espiral e ligadas entre si através dos grupos OH, o que confere às fibras uma grande resistência à tração e boa estabilidade dimensional. (Araújo & Castro, 1984, p. 48 a 55; Castro, 1986)

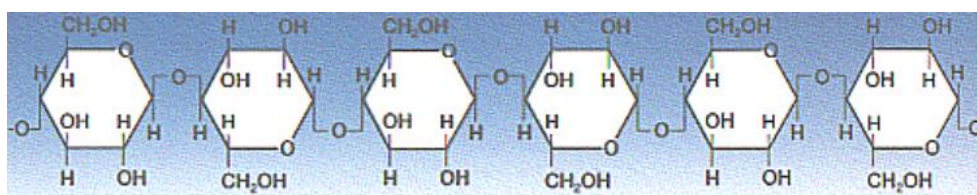


Figura 3: Fórmula estrutural da celulose (Merck, 2019)

2.2 Tratamento prévio

O objetivo do tratamento prévio consiste na eliminação das impurezas das fibras têxteis, dotando o material de elevada uniformidade e hidrofiliidade, boa capacidade de absorção de corantes e produtos químicos e grau de branco adequado às operações a desenvolver posteriormente, nomeadamente o tingimento, estamparia e acabamentos.

2.2.1 Operações de tratamento prévio

As principais operações desenvolvidas no âmbito do tratamento prévio das fibras têxteis, são as seguintes:

- **Gasagem** - tem como objetivo eliminar as fibras soltas que se encontram à superfície dos materiais têxteis;
- **Mercerização** – operação efetuada numa solução fortemente alcalina (300 g/l de hidróxido de sódio), com o material sob tensão;
- **Caustificação** - tem como objetivo melhorar o rendimento colorístico e a estabilidade dimensional dos materiais tratados;
- **Desencolagem** - tem como objetivo remover os encolantes aplicados na tecelagem, melhorando a hidrofiliidade do material e facilitando a penetração de corantes e outros produtos químicos nas operações subsequentes. Existem vários processos de desencolagem, nomeadamente desencolagem enzimática, oxidativa, por hidrólise ácida e por putrefação;
- **Fervura alcalina** - tem como objetivo tornar o material têxtil mais hidrófilo, através da eliminação de impurezas, como gorduras, ceras e pectinas;
- **Branqueamento** - o objetivo consiste em remover o corante natural das fibras e destruir as cascas de semente não eliminadas nas operações anteriores. A intensidade do tratamento vai depender do grau de branco pretendido, o que depende da cor final com que o material vai ser tingido. Assim, se for uma cor clara necessita de um melhor grau de branco ao contrário daquilo que acontecerá no caso de uma cor escura (Santos, 2016).

2.3 Tingimento das fibras têxteis

“O tingimento é um processo pelo qual uma fibra têxtil absorve as moléculas de corante a partir de uma solução de tingimento, em condições tais que permitem que o substrato as retenha no seu interior e se oponha à sua posterior saída para a solução a partir da qual foram absorvidas.” (Araújo & Castro, 1984).

2.3.1 Processos de tingimento

Na indústria têxtil existem dois tipos de processos de tingimento: por impregnação, processos contínuos e semicontínuos e por esgotamento, tratando-se neste caso de processos descontínuos.

2.3.1.1 Tingimento por impregnação

Este tipo de processo é especialmente adequado no tingimento de grandes lotes na mesma cor. O substrato é impregnado por passagem do material num balseiro com reduzido volume de solução de tingimento, passando de seguida entre dois ou mais rolos espremedores de um *foulard* que vão remover o excesso de solução e uniformizar a distribuição da solução sobre o material, sendo o processo finalizado com tratamentos de difusão e fixação do corante no substrato.

2.3.1.2 Tingimento por esgotamento

Neste tipo de processo, o substrato deve ser completamente mergulhado na solução de tingimento de forma a garantir a igualdade de acesso de todo o corante à superfície da fibra. As principais variáveis a controlar neste tipo de processo são a temperatura, o pH e a concentração dos auxiliares, tais como, o cloreto de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, molhantes, sequestrantes, etc.

2.3.2 Corantes

Os corantes sintéticos têm vindo a ser utilizados no tingimento das fibras têxteis desde meados do século XIX, aquando da descoberta da mauveína por William Perkin (Perkin, 1996) e da sua aplicação no tingimento das fibras de lã e seda. A evolução registada desde então, permitiu o desenvolvimento de novas classes de corantes, capazes de tingir todo o tipo de fibras têxteis comercialmente disponíveis, numa paleta de cores cada vez mais vasta e diversificada. Os níveis

de solidez aos mais diversos agentes foram também evoluindo consideravelmente ao longo do tempo, nomeadamente no que se refere à solidez dos tintos à lavagem, à fricção, à luz, etc.

2.3.3 Corantes reativos

No tingimento das fibras celulósicas, os corantes reativos, inventados por Rattee e Stephen em 1955 (Heaton, 1994), foram os últimos desta classe a serem desenvolvidos.

Do ponto de vista estrutural, os corantes reativos são constituídos por um ou mais grupos reativos, através dos quais ocorre a formação de ligações covalentes com as fibras, pelo grupo cromóforo, responsável pela formação da cor e pela afinidade do corante para as fibras, pelos grupos de ligação, responsáveis pela ligação entre o cromóforo e o grupo reativo, e pelos grupos solubilizantes, usualmente grupos sulfónicos presentes no cromóforo, os quais aumentam a solubilidade do corante em água, mas diminuem a afinidade para a celulose (Santos, 2016).

Os corantes desta classe caracterizam-se por serem os únicos com capacidade para estabelecer ligações covalentes com as fibras, situação que lhes permite a obtenção de excelentes níveis de solidez aos tratamentos húmidos.

Além da excelente solidez aos tratamentos húmidos, esta classe de corantes apresenta outras propriedades consideradas interessantes, nomeadamente a facilidade e versatilidade de aplicação, que possibilita a utilização de diversos tipos de processos de tingimento por esgotamento ou por impregnação, a vasta gama de cores disponíveis e o seu brilho característico.

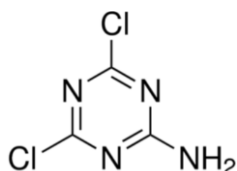
A principal desvantagem associada à utilização desta classe de corantes assenta, no entanto, na redução do grau de fixação, o qual pode situar-se entre 50-90%, em função do tipo de corante e do processo de aplicação utilizado. Esta desvantagem resulta da sua capacidade para reagirem com a água em meio alcalino, originando o denominado corante hidrolisado, sendo que este, por ter perdido a sua capacidade de estabelecer ligações covalentes com as fibras, comporta-se como um corante direto de baixa afinidade, apresentando por isso reduzidos níveis de solidez aos tratamentos húmidos. Assim, para evitar a degradação da qualidade do tinto produzido, concluído o tingimento com corantes reativos, deve obrigatoriamente proceder-se a uma sequência de lavagens intensivas do material, com o objetivo de remover da fibra todo o corante não fixado covalentemente, garantindo dessa forma que a solidez do tinto não será afetada. Este procedimento acarreta o consumo de elevadas quantidades de água e energia, prolonga

significativamente os tempos globais de processamento e aumenta fortemente o impacto ambiental do processo (Gomes, 2001).

2.3.3.1 Grupos reativos

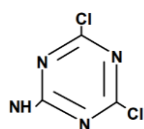
Os grupos reativos mais comuns nesta classe de corantes são os seguintes (Soares, 2017):

- Diclorotriazina (DCT) - o grupo diclorotriazina é muito reativo e pode facilmente ligar-se às fibras celulósicas mesmo a baixas temperaturas. Os corantes que contêm este grupo reativo são normalmente constituídos por cromóforos de dimensão reduzida, de forma a facilitar a difusão do corante na fibra durante a fase de esgotamento. São normalmente aplicados a temperatura de tingimento na ordem de 25-40°C, constituindo os corantes da gama Procion MX, da marca comercial Dystar, um exemplo de corantes comerciais que possuem este grupo reativo (Santos, 2016);



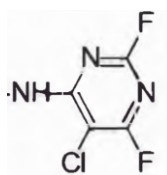
(Merck, 2019)

- Monoclorotriazina (MCT) - Este grupo reativo necessita normalmente de condições reacionais mais energéticas para estabelecer ligações covalentes com as fibras celulósicas. Por essa razão, a sua temperatura de tingimento situa-se na ordem dos 80°C, constituindo os corantes Procion H, comercializados pela Dystar, um exemplo de corantes comerciais que integram este grupo reativo na sua estrutura (Santos, 2016);



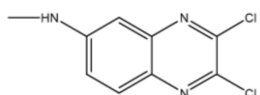
(Merck, 2019)

- Monofluortriazina (MFT) – os corantes que contêm este grupo reativo possuem maior reatividade quando comparados com os corantes que contêm o grupo reativo monoclorotriazina, razão pela qual a sua temperatura de tingimento se situa na ordem de 40-60°C. Os corantes da gama Cibacron F da Ciba integram na sua estrutura este tipo de grupos reativos (Santos, 2016);



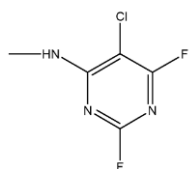
(Merck, 2019)

- Dicloroquinoxalina (DCQ) – Este grupo reativo apresenta reatividade comparável à dos grupos reativos diclorotriazina e difluorcloropirimidina, situando-se a sua temperatura de tingimento na ordem de 60°C. Na presença de peróxidos, os corantes que integram este grupo reativo são suscetíveis à degradação oxidativa quando expostos à luz ou ao calor. Os corantes da gama Levafix E da Dystar constituem um exemplo de corantes comerciais que possuem este grupo reativo (Santos, 2016);



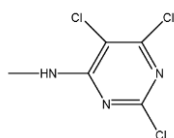
(Merck, 2019)

- Difluorcloropirimidina (DFCP) - A temperatura de tingimento situa-se na ordem de 40-50°C, constituindo os corantes das gamas Levafix ER e Drimarene K exemplo de corantes comerciais que integram este grupo reativo na sua estrutura. A ligação corante-fibra é mais estável em condições ácidas do que a conseguida no caso dos corantes que contêm o sistema diclorotriazina, sendo, no entanto, mais sensíveis à degradação oxidativa (Santos, 2016);



(Merck, 2019)

- Tricloropirimidina (TCP) – A sua temperatura de tingimento situa-se na ordem de 80-95°C, constituindo os corantes da gama Drimarene X um exemplo de corantes comerciais que possuem este grupo reativo. A estabilidade da ligação corante-fibra dos corantes que contêm o anel diazina, é superior à dos corantes que contêm os sistemas triazina (Santos, 2016);



(Merck, 2019)

- Vinilsulfônicos (VS) – Os corantes que possuem o grupo reativo vinilsulfônico são aplicáveis através de uma vasta gama de processos de esgotamento e impregnação. A maioria tem substantividade inferior à dos corantes que contêm sistemas reativos heterocíclicos. Em contraste com os sistemas heterocíclicos, a ligação fibra-corante formada neste caso, é mais vulnerável em condições alcalinas. A sua temperatura de tingimento situa-se na ordem dos 60°C, constituindo os corantes da gama Remazol, da Dystar um exemplo de corantes comerciais cuja estrutura integra este tipo de grupos reativos (Santos, 2016).



(Soares, 2017)

2.3.3.2 Principais desvantagens associadas à utilização dos corantes reativos:

Como foi anteriormente referido, os corantes reativos são os únicos corantes com aplicação têxtil que têm a capacidade de reagir quimicamente com os substratos sobre os quais são aplicados, através da formação de ligações covalentes. Esta particularidade torna-os especialmente aptos à produção de tintos com elevada solidez à lavagem, dada a estabilidade da ligação que estabelecem com o substrato. Esta grande vantagem dos corantes reativos acarreta, no entanto, uma outra desvantagem. Assim, o grupo reativo responsável pela formação de ligações covalentes com a fibra, revela também capacidade para reagir com a água, nas condições de tingimento em que são habitualmente aplicados, dando origem à formação de corante hidrolisado que perde capacidade de reagir covalentemente com as fibras. As moléculas de corante assim hidrolisadas continuam, no entanto, a demonstrar afinidade para as fibras, sendo por isso por elas absorvidas no decorrer do processo de tingimento.

Dada à baixa afinidade característica dos corantes reativos, o corante hidrolisado que se liga ao substrato através de outros tipos de interações que não ligações covalentes, apresenta baixos níveis de solidez à lavagem, situação que coloca em causa a solidez dos tintos assim produzidos.

Com o objetivo de colmatar este problema, concluído o processo de tingimento, realizam-se lavagens intensivas do substrato tingido, com o objetivo de remover todas as moléculas de corante não covalentemente ligados a ele, garantindo dessa forma os elevados índices de solidez à lavagem que caracterizam esta classe de corantes. Estas lavagens consomem uma elevada quantidade de

recursos, nomeadamente água, energia e tempo, estimando-se que mais de 50% dos custos associados ao tingimento com corantes reativos deve ser imputado a estas lavagens finais. (Shore, 1985). Acresce ainda o fato de o volume de efluentes gerado no decorrer deste processo ser bastante elevado, contribuindo dessa forma para aumentar consideravelmente o impacto ambiental de todo o processo.

2.3.4 Corantes reativos polifuncionais

Uma das formas encontradas pelos produtores de corantes para colmatar as desvantagens anteriores apontadas, tem passado principalmente pelo desenvolvimento de novas gamas de corantes, contendo não apenas um, mas dois ou mais grupos reativos por molécula. Desta forma conseguem aumentar os níveis de fixação do corante nas fibras, pois se um grupo reativo hidrolisar, o(s) restante(s) continuam a manifestar capacidade para reagir com as fibras, conseguindo-se dessa forma aumentar o rendimento da reação de fixação e consequentemente reduzir o teor de corante hidrolisado que se forma no decorrer do processo. Uma vez que a quantidade de corante não fixado presente nas fibras no final do percurso é nestes casos substancialmente reduzida, as lavagens finais tornam-se mais simples, tornando também possível reduzir o número e a intensidade das lavagens finais necessárias à sua completa remoção, com as inerentes vantagens no consumo de água e energia e a consequente redução do impacto ambiental do processo. Esta abordagem tem sido complementada com a utilização de grupos reativos capazes de reagir a baixas temperaturas, situação que contribui também para reduzir o consumo energético do processo de tingimento.

A solubilidade dos corantes tem também sido alvo de intervenção por parte dos produtores, os quais vêm disponibilizando novos corantes com solubilidades mais elevadas, possibilitando a utilização de razões de banho cada vez mais baixas, o que permite também reduzir os consumos de água e energia, contribuindo simultaneamente para aumentar a sustentabilidade global dos processos de tingimento.

2.3.4.1 Corantes reativos polifuncionais AVITERA SE

Os corantes AVITERA SE representam uma nova geração de corantes reativos produzidos pela Hunstman e apresentados na ITMA 2011.

De acordo com a informação disponibilizada pelo seu produtor, os corantes AVITERA SE permitem obter níveis de fixação na ordem dos 90 – 95%, valor que se situa bastante acima dos 70-85 % característicos das outras gamas de corantes reativos. (Huntsman, 2014)

Caracterizam-se também por apresentarem rendimentos de tingimento bastantes elevadas, situação que permite reduzir significativamente o tempo necessário para completar os ciclos de tingimento, potenciando dessa forma os níveis de produtividade das empresas.

Acresce ainda o facto de necessitarem de menores quantidades de energia, dado o facto de as soluções utilizadas quer no tingimento, quer nas lavagens finais, não ultrapassarem nunca os 60°C.

Outra propriedade importante dessa gama de corantes é o facto de exibirem excelente solubilidade, elevada capacidade de difusão e excelente facilidade de lavagem, situações que os tornam especialmente aptos a serem aplicados em processos que utilizam razões de banho muito curtas.

O facto das soluções de tratamento nunca excederem os 60°C e o número de lavagens finais ser bastante reduzido, permitem reduzir cerca de 50% do consumo de água, 70% do consumo de energia e 50% do tempo total de processamento. (N.N. Mahapatra, 2016)

Estas propriedades, que os diferenciam das restantes gamas concorrentes, advêm da sua estrutura química, à qual continua até ao momento desconhecida e patenteada, sabendo-se apenas que cada molécula de corante contém 3 grupos reativos, desconhecendo-se, no entanto, de que tipo. (N.N. Mahapatra, 2016)

2.3.4.2 Corantes reativos polifuncionais BEZAKTIV GO

De acordo com a informação disponibilizada pelos produtores dos corantes BEZAKTIV GO, estes têm excelentes propriedades de fixação, garantindo igualmente índices de produtividade mais elevados, mesmo com tempos de processamento claramente mais curtos. Além disso, estes corantes requerem quantidades mais reduzidas de água, energia e eletrólitos, o que contribui para reduzir o impacto ambiental e os custos globais de processamento.

Os corantes BEZAKTIV GO são especialmente adequados para tingir fibras celulósicas, sendo a temperatura de tingimento recomendada de 40°C, significativamente inferior à dos convencionais que tingem a temperaturas de 60°C, como acontece por exemplo no caso dos corantes Levafix CA ou os Bezaktiv S. Na figura 4 apresentam-se os processos de tingimento

recomendados para os corantes Bezaktiv S e Bezaktiv GO, sendo possível constatar que os últimos apresentam tempos de tingimento significativamente inferiores e consomem menos energia, uma vez que os tratamentos são na sua globalidade realizados a temperaturas mais baixas (CHT, 2015).

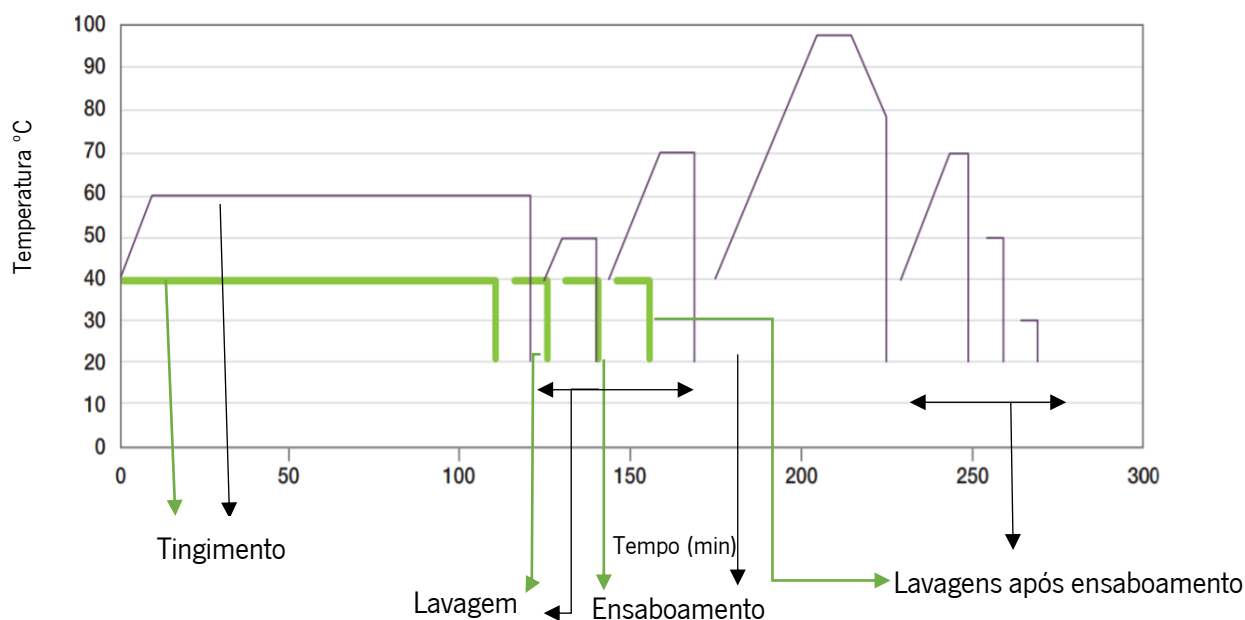


Figura 4: Comparação do processo de tingimento dos corantes BEZAKTIV GO (linhas verdes) com os BEZAKTIV S (linha cinza) (CHT, 2015)

2.3.4.3 Tingimento das fibras de algodão com corantes reativos

O tingimento das fibras de algodão (ou outras fibras celulósicas) com corantes reativos pode ser descrito como ocorrendo em três fases distintas:

- Inicialmente o processo é realizado em meio neutro e na presença de eletrólitos neutros. Nesta fase a fibra absorve o corante, numa extensão que depende da sua substantividade e das condições em que o processo se desenvolve (temperatura, concentração de eletrólitos). Nesta etapa do processo o corante migra, promovendo uniformidade do tingimento. Os eletrólitos neutros (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) são adicionado na mesma altura que o corante, ou gradualmente ao longo desta etapa. A temperatura deve aumentar gradualmente, até aos valores recomendados, sendo os processos de tingimento isotérmicos muito apreciados pela indústria.

- Decorrido cerca de 30 minutos, eleva-se o pH da solução de tingimento através da adição de agentes alcalinos (carbonato de sódio e/ou hidróxido de sódio) de forma a promover a ionização dos grupos hidroxilo da celulose, criando as condições adequadas à reação nucleofílica da celulose com o grupo reativo do corante, da qual vai resultar a formação de ligações covalentes entre o corante e a fibra.
- A última fase do processo de tingimento passa pela remoção do corante não fixado covalentemente, no qual se inclui o corante hidrolisado, através da realização de lavagens intensivas. O número de lavagens finais vai depender da intensidade da cor, do tipo de fibra e do tipo de corante, sendo que a última lavagem é realizada à fervura com um detergente, para garantir que não fica no material qualquer resíduo de corante não fixado covalentemente, eletrólitos, ou agentes alcalinos.

2.3.4.4 Fatores que mais influenciam o tingimento com corantes reativos

- **Reatividade do corante** - uma maior reatividade do corante permite tingir a temperaturas inferiores. No entanto pode ser mais complicado controlar o processo de tingimento durante a fase de fixação do corante à fibra, aumentando o risco de o corante fixar antes de ser distribuído numa forma uniforme por todo o material;
- **Temperatura de tingimento** - um aumento de temperatura corresponde a um aumento na velocidade de difusão do corante na fibra e uma consequente maior migração e uniformização da cor no material, aumentando também a velocidade de reação do corante com as fibras. Sabe-se também que temperaturas de tingimento mais elevadas reduzem o rendimento do processo de tingimento no equilíbrio, uma vez que se trata de um processo isotérmico;
- **Razão de banho** - quanto menor for a razão de banho, maior será o esgotamento final obtido, sendo que está essencialmente dependente do tipo de equipamento utilizado. Razões de banho mais elevadas contribuem também para aumentar a probabilidade de hidrólise do corante;

- **Concentração de eletrólitos** -uma vez que adição de eletrólitos neutros às soluções de tingimento contribuem para aumentar a substantividade do corante, a adição de cloreto de sódio implica uma maior velocidade de tingimento e um maior esgotamento final;
- **pH** - valores de pH mais elevados promovem a reação entre o corante e a fibra, o que resulta num aumento do grau de fixação obtido. No entanto, para valores de pH acima 12, pode ocorrer uma redução do rendimento do processo, devido à ionização excessiva dos grupos hidroxilo da celulose que poderá contribuir para a repulsão das moléculas de corante, dificultando dessa forma a reação do corante com as fibras (Gomes, 2001).

2.4 Avaliação do comportamento tintorial dos corantes

2.4.1 Avaliação da cinética de tingimento

A cinética do tingimento, ou seja, a evolução da absorção do corante pelas fibras ao longo do tempo, é geralmente avaliada através da análise das curvas de esgotamento, às quais representam graficamente o esgotamento percentual do corante em função do tempo de tingimento, como se pode constatar pelo exemplo apresentado na figura 5.

No caso dos corantes reativos, pode-se ainda acrescentar a curva de “fixação-tempo”, que representa a evolução da reação do corante com a fibra, ao longo do tempo (Gomes, 2001).

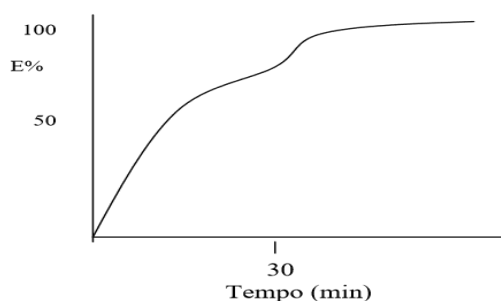


Figura 5: Curva de esgotamento característica de um corante reativo

O desempenho dos corantes reativos é muitas vezes avaliado pelo seu perfil SEF, onde S representa o esgotamento primário na presença de um eletrólito, E o esgotamento final e F a fixação no mesmo instante. Na figura 6 encontra-se representado o perfil SEF de dois corantes reativos, um de maior afinidade (curva castanha) e outro de menor afinidade (curva azul).

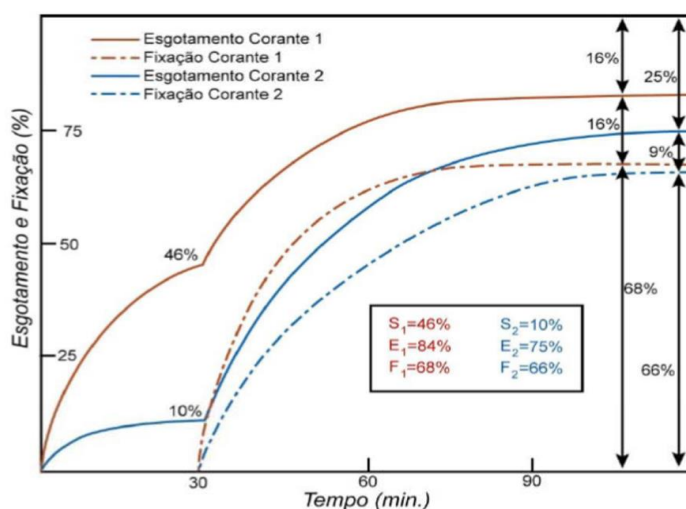


Figura 6: Representação do perfil SEF de dois corantes reativos

2.4.2 Determinação da curva de esgotamento de um corante

Como foi anteriormente referido, as curvas de esgotamento representam a evolução do esgotamento do corante em função do tempo de tingimento. Para que se torne possível proceder ao seu traçado é necessário calcular o esgotamento em cada um dos instantes de tempo avaliados, utilizando para o efeito a seguinte fórmula:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100$$

Onde:

E – Representa o esgotamento percentual no instante de tempo t

C_i – Representa a concentração inicial do corante na solução de tingimento

C_t – Representa a concentração de corante na solução de tingimento, no instante de tempo t.

Como se depreende, a determinação do esgotamento num dado instante, pressupõe o conhecimento da concentração de corante na solução de tingimento no início do processo e também nesse instante.

Se a concentração inicial de corante pode ser facilmente determinada partindo do conhecimento da massa de corante utilizada e do volume da solução de tingimento, o mesmo não acontece quando se pretende calcular a concentração de corante na solução num outro qualquer instante do processo de tingimento. Para tal, recorre-se habitualmente à utilização da lei de Beer-Lambert, a qual permite determinar a concentração de corante em soluções nas quais a mesma é à partida desconhecida.

2.4.3 Lei de BEER-LAMBERT

Quando um feixe de luz monocromática atravessa uma solução com moléculas absorventes, parte da luz é absorvida pela solução e o restante é transmitido. A absorção de radiação depende basicamente da concentração de moléculas absorventes em solução e da espessura da célula que contém a solução.

A intensidade da cor de uma solução é proporcional à concentração de moléculas absorventes presentes na mesma e quanto mais concentrada for a solução, maior será a quantidade de radiação absorvida. (Almeida Mendes, 2009)

A lei de Beer-Lambert estabelece a existência de uma relação linear entre a absorvância e a concentração de uma espécie absorvente em solução, podendo ser representada da seguinte forma:

$$A = \epsilon lc$$

Onde

A - Absorvância da solução

l - Espessura da célula em cm

ϵ - Coeficiente de absorção molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo esta uma propriedade intrínseca do composto. O seu valor depende do comprimento de onda ao qual se avalia a solução, da temperatura da solução e do solvente utilizado.

C - Concentração da espécie absorvente em solução(M). (Amorim, 2014).

2.4.3.1 Pressupostos para aplicação da lei de Beer-Lambert

O primeiro requisito para a aplicação da lei de Beer-Lambert reside no facto de a mesma apenas se aplicar a soluções pouco concentradas. Assim, sabendo-se que na grande maioria das situações a concentração de corante nas soluções de tingimento se situa acima da concentração máxima admissível para a aplicação direta da lei de Beer-Lambert, é nesses casos necessário realizar uma diluição prévia da solução antes de se proceder à análise.

Um outro pressuposto que terá obrigatoriamente de ser cumprido para que a lei de Beer-Lambert possa ser aplicada, consiste na garantia da estabilidade do perfil espectral do corante nas várias etapas do processo de tingimento, sendo este fator especialmente importante nos casos em que se registam variações da concentração de sais e do pH da solução no decorrer do processo, situação que claramente ocorre no caso do tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos.

Nestas situações alguns corantes poderão apresentar alterações significativas do seu perfil espectral, sendo as mais comuns as seguintes:

- **Deslocamentos hipsocrómicos** – deslocamentos das bandas de absorção devidas a transições $n-\pi^*$ para comprimentos de onda menores, sendo normalmente observados à medida que aumenta a polaridade do solvente (Amorim, 2014).

- **Deslocamentos batocrômicos** – deslocamentos das bandas de absorção devidas a transições $\pi\text{-}\pi^*$ para comprimentos de onda superiores em presença de solventes polares. Este efeito deve-se à estabilização da forma excitada pelo solvente polar. (Amorim, 2014)
- **Desvios hipercrômicos** – aumento da intensidade da absorção. Deve-se à presença de vários cromóforos, conjugados, na mesma molécula (Amorim, 2014).
- **Desvios hipocrômicos** – diminuição da intensidade de absorção.

Por vezes, quando se regista a ocorrência deste tipo de alterações do perfil espectral da solução, pode ocorrer a formação de pontos isobésticos que correspondem na prática à existência de comprimentos de onda aos quais a absorvância da solução se mantém sempre constante, independente das condições (pH, concentração de sais, temperatura) da solução avaliada.

A existência destes pontos pode permitir a aplicação da lei de Ber-Lambert na quantificação da concentração de corante nas soluções de tingimento, utilizando os comprimentos de onda nos quais ocorre a formação desses pontos isobésticos.

No caso concreto dos corantes reativos é comum a existência de alterações do perfil espectral, em especial na fase alcalina do processo de tingimento, tal como foi já demonstrado em vários trabalhos anteriores (J.G. Santos, et al., 2009). Assim, antes de se proceder à determinação das curvas de esgotamento dos corantes reativos, deve proceder-se a uma análise da estabilidade do seu perfil espectral nas diversas condições em que se processa o tingimento, no sentido de identificar a existência dos desvios anteriormente referidos.

Quando tal acontece, torna-se necessário definir estratégias que possibilitem a aplicação da lei de Beer-Lambert, as quais poderão passar por realizar a análise em comprimento de onda aos quais ocorra a formação de pontos isobésticos, caso estes existam, ou pela adoção de outras técnicas que permitam estabilizar o perfil espectral dos corantes, independentemente das condições da solução no momento em que é avaliada. Neste contexto e no caso especial dos corantes reativos, existem estudos que demonstram que a diluição das soluções com um tampão a pH 5, constituído por ácido cítrico e hidróxido de sódio permitem em alguns casos reverter as alterações espectrais, permitindo dessa forma a aplicação da lei de Beer-Lambert. (M. Clark, 2011)

3 Desenvolvimento experimental

O principal objetivo deste trabalho consistiu no estudo de duas gamas de corantes reativos polifuncionais. Para tal procedeu-se à avaliação das propriedades de solidez dos tintos com elas produzidas, nomeadamente no que se refere à solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, à fricção a seco e a húmido, ao suor ácido e alcalino, à luz e à água. Concluída esta fase do trabalho, procedeu-se à avaliação da cinética de tingimento dos corantes que compõem cada uma das tricromias avaliadas, quando aplicados isoladamente e em mistura. Com base nos resultados obtidos foram identificados os principais pontos fracos encontrados em cada caso e propostas alterações aos processos de tingimento tendo em vista a sua correção.

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Introdução

Inicialmente começou-se pela escolha dos corantes a utilizar em cada tricromia, e definido os corantes passou-se à realização da cor bege no material têxtil definido. Procedeu-se à realização dos testes de solidez aos tintos, previamente definidos. De seguida foi avaliado a estabilidade espectral de cada corante, e finalmente a avaliação do comportamento tintorial individual de cada corante, seguidamente a tricromia de cada gama de corante.

3.1.2 Reagentes

Foram utilizados 6 corantes, três de cada gama, BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO, BEZAKTIV RED GO, BEZAKTIV BUE GO, e AVITERA YELLOW SE, AVITERA RED SE, AVITERA BLUE SE. Os reagentes utilizados foi: cloreto de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, assim como detergente molhante e anti vinco, solução tampão pH 5(0.096 mol/L de ácido cítrico, 0,2 mol/L hidróxido de sódio) conforme descrito nos métodos. Para os testes de solidez foi necessário o detergente normalizado (CEE) e água destilada.

3.1.3 Material têxtil

Para a realização do trabalho experimental foi utilizada malha jersey 100% algodão, 150 g/m², normalmente utilizada na indústria têxtil. Para a realização dos testes de solidez foi utilizado testemunho monofibra e multifibra, conforme padronização.

3.2 Métodos

3.2.1 Processos de tingimento

Para se proceder à avaliação da solidez dos tintos produzidos com as duas gamas de corantes avaliados neste estudo, foi reproduzida uma cor bege (Pantone 17-1320 TCX), utilizando tricromias representativas de cada uma das gamas de corantes estudadas. Os ensaios foram realizados à escala laboratorial em malha jersey 100% algodão, com uma razão de banho 1:10, tendo sido utilizadas as receitas apresentadas na tabela 1, e os processos de tingimento representados na figura 7. Estes ensaios foram realizados conforme indicações do representante de cada uma das gamas de corantes em Portugal.

Tabela 1: Receita com Bezaktiv/Avitera

Reagentes	Concentrações	
	BEZAKTIV	AVITERA
Sarabid MIP (g/L) (Detergente/molhante)	1	1
Biavin BPA (g/L) (anti-vinco)	1	1
Cloreto de sódio (g/L)	20	20
Carbonato de sódio (g/L)	5	10
Hidróxido de sódio 38°Be (ml/L)	1.5	—
BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO (%)	0.34	—
BEZAKTIV RED GO (%)	0,08	—
BEZAKTIV BLUE GO (%)	0.078	—
AVITERA YELLOW SE (%)	—	0.4
AVITERA RED SE (%)	—	0.084
AVITERA BLUE SE (%)	—	0.068

A justificação para a seleção da cor reproduzida pretende-se com o facto de se tratar de uma cor clara, logo mais propensa ao aparecimento de irregularidades no tingimento e em simultâneo ser uma cor que comprovadamente apresenta problemas de reprodutividade ao nível de produção.

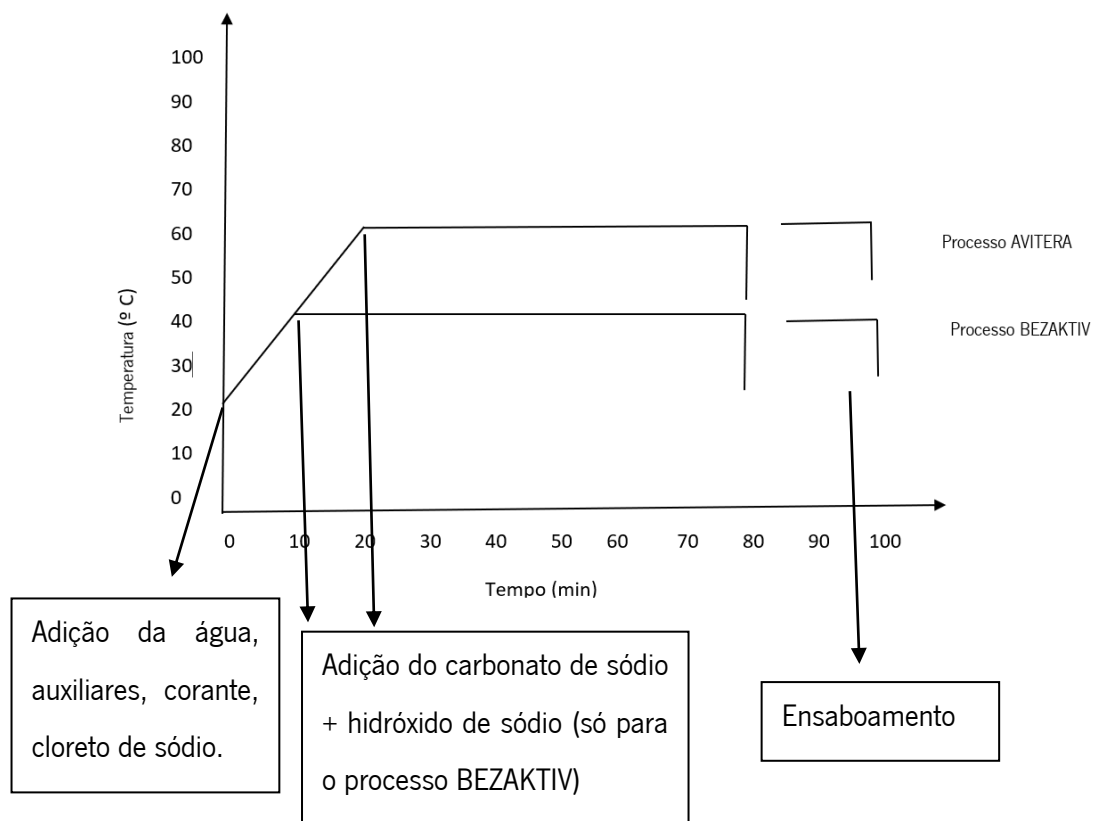


Figura 7: Processo de tingimento das amostras utilizado em laboratório

As receitas apresentadas foram reproduzidas de forma a que as amostras obtidas estivessem em conformidade com o Pantone 17-1320 TCX, isto é, estão dentro das tolerâncias aceitáveis para as diferenças de cor, ou seja $\Delta E < 1$.

3.2.2 Avaliação da solidez dos tintos

Para se proceder à avaliação das propriedades de solidez dos tintos produzidos com as duas gamas de corantes avaliadas, foram realizados os testes de solidez que de seguida se passam a descrever.

3.2.2.1 Solidez ao suor ácido e alcalino

Os ensaios para avaliação da solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino foram realizados em conformidade com a norma NP EN ISO 105-E04 – Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino (1997). Para tal, cortou-se o provete e o testemunho multifibra de dimensões 10cm x 4cm, e

prepararam-se as soluções alcalinas e ácidas de acordo com os procedimentos descritos na referida norma.

Para o ensaio ao suor alcalino, colocou-se o provete num recipiente plano, coberto com a solução alcalina (pH 8), numa razão de banho aproximadamente de 1:50, deixado à temperatura ambiente durante 30 minutos. Vazou-se então a solução, espremendo o líquido em excesso do provete. Colocou-se de seguida o provete entre duas placas de resina acrílica, sob uma pressão de (12,5 +/- 0,9) kPa e colocou-se na estufa previamente aquecida à temperatura de 37° C durante 4 horas.

Para o ensaio ao suor ácido, usou-se o mesmo procedimento, mas com a solução ácida (pH 5,5).

3.2.2.2 Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial

Os ensaios para avaliação da solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, foram realizados em conformidade com a norma NP EN ISO 105-C06 – Ensaio de solidez dos tintos. Parte C06: Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial (ISO 105-C06: 1999). Para tal, cortou-se um provete de 10cm x 4cm de tecido. De seguida, colocou-se uma porção de tecido testemunho multifibra, com igual dimensão (10 cm x 4 cm), em contacto com a face direita do provete e coseu-se. Colocou-se então o provete com o testemunho multifibras no recipiente de aço inoxidável da máquina com 150ml da solução preparada com detergente sem branqueador ótico e com 10 esferas metálicas, colocando de seguida a máquina em funcionamento, a uma temperatura de 40°C, durante 30 minutos.

3.2.2.3 Solidez dos tintos à luz

Os ensaios para a avaliação da solidez dos tintos à luz foram realizados em conformidade com a norma NP EN ISO 105-B02- Solidez dos tintos à luz artificial de arco de xénon. Cortaram-se os provetes a ensaiar, bem como as escalas de azuis e fixaram-se num cartão. Expôs-se à ação da luz de arco de xénon nas condições indicadas pela referida norma.

3.2.2.3.1 Solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido

Os ensaios foram realizados em conformidade com a norma NP EN ISO 105-E04 – Ensaios de solidez à fricção a seco e húmido.

Para a avaliação da solidez à fricção a seco, cortou-se um provete e colocou-se na base do Crockmeter. Na cavilha do aparelho colocou-se um tecido monofibra, baixando-se de seguida, de forma a ficar em contato com o provete. Realizaram-se então 10 ciclos, à velocidade de +/- 1 ciclo por segundo, tendo o teste sido realizado no sentido da teia e da trama.

Para a avaliação da solidez à fricção a húmido foi utilizado o mesmo procedimento à exceção do testemunho monofibra que foi neste caso previamente molhado.

3.2.2.4 Solidez dos tintos à água

Os ensaios para avaliação da solidez dos tintos à água foram realizados em conformidade com a norma (ISO 105 E01;2010 Solidez dos tintos – Parte E01: Ensaios de solidez à água).

Cortou-se um provete com as dimensões de 10cm x 4cm. Ao qual se coseu de seguida um tecido multifibras com as mesmas dimensões.

Imergiu-se completamente o provete num recipiente contendo água destilada, à temperatura ambiente, durante 30 minutos.

Passados os 30 minutos, espremeu-se o provete para retirar o excesso de água, tendo-se de seguida colocado o mesmo entre onze placas de acrílico que foram colocadas no perspirómetro sob pressão de 12,5kPa. Colocou-se na estufa (sem ventilação) durante 1 hora, a $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Por fim secou-se o provete e procedeu-se à avaliação dos índices de solidez, recorrendo-se para o efeito à utilização da escala dos cinzentos.

3.2.3 Avaliação do comportamento tintorial dos corantes

A avaliação do comportamento tintorial dos corantes revela-se de grande importância no desenvolvimento e otimização dos processos de tingimento. Não é possível atuar de forma consistente sobre qualquer tipo de processo sem que previamente se conheça o comportamento dos corantes quando são introduzidas quaisquer tipo de alterações nas variáveis do processo. De igual forma não é possível conhecer possíveis áreas de intervenção caso não se conheça a forma como evolui o percurso de tingimento em cada uma das suas etapas.

Também a comparação entre dois ou mais corantes não estará concluída sem que antes se comparem as respetivas cinéticas tintoriais, uma vez que só desta forma será possível conhecer a maior ou menor propensão que cada um deles apresentará para produzir tintos irregulares.

Quando se trata de tingimento com misturas de corantes, situação mais comum ao nível do tingimento industrial, o conhecimento do comportamento tintorial de cada um dos corantes que compõem a tricromia é também imprescindível no sentido de avaliar a compatibilidade das respetivas misturas.

Por tudo isto, optou-se também neste estudo por realizar uma avaliação do comportamento tintorial dos corantes que integram as duas tricromias avaliadas, quando aplicados isoladamente e em mistura.

Para tal, procedeu-se ao traçado das curvas de esgotamento de cada um deles nas duas situações descritas, procedendo-se para o efeito da forma que de seguida se passa a descrever.

3.2.3.1 Avaliação da estabilidade espectral dos corantes

Como foi anteriormente referido no ponto 2.3.4.4, o traçado das curvas de esgotamento dos corantes, pressupõe a determinação da sua concentração na solução de tingimento, em cada um dos instantes de tempo avaliados. Para tal recorre-se à aplicação da lei de Beer-Lambert, sendo, no entanto, necessário garantir que o perfil espectral do corante se mantém estável, independentemente da fase do processo, do pH e da concentração de sais na solução de tingimento.

Assim, de forma a garantir a aplicabilidade da lei de Beer-Lambert, realizou-se uma avaliação prévia da estabilidade do perfil espectral de cada um dos corantes avaliados, nas condições que de seguida se passam a descrever.

Para se avaliar a estabilidade espectral dos corantes, prepararam-se soluções de tingimento de cada corante a analisar, de acordo com as indicações descritas na tabela 2, tendo os reagentes sido adicionados de acordo com o procedimento descrito no processo representado na figura 8.

Tabela 2: Composição das soluções de tingimento

Reagentes	BEZAKTIV	AVITERA
Corante (g/L)	1	1
Cloreto de sódio (g/L)	40	40
Carbonato de sódio (g/L)	5	15
Soda caustica 38° Bé (ml/L)	2.3	—

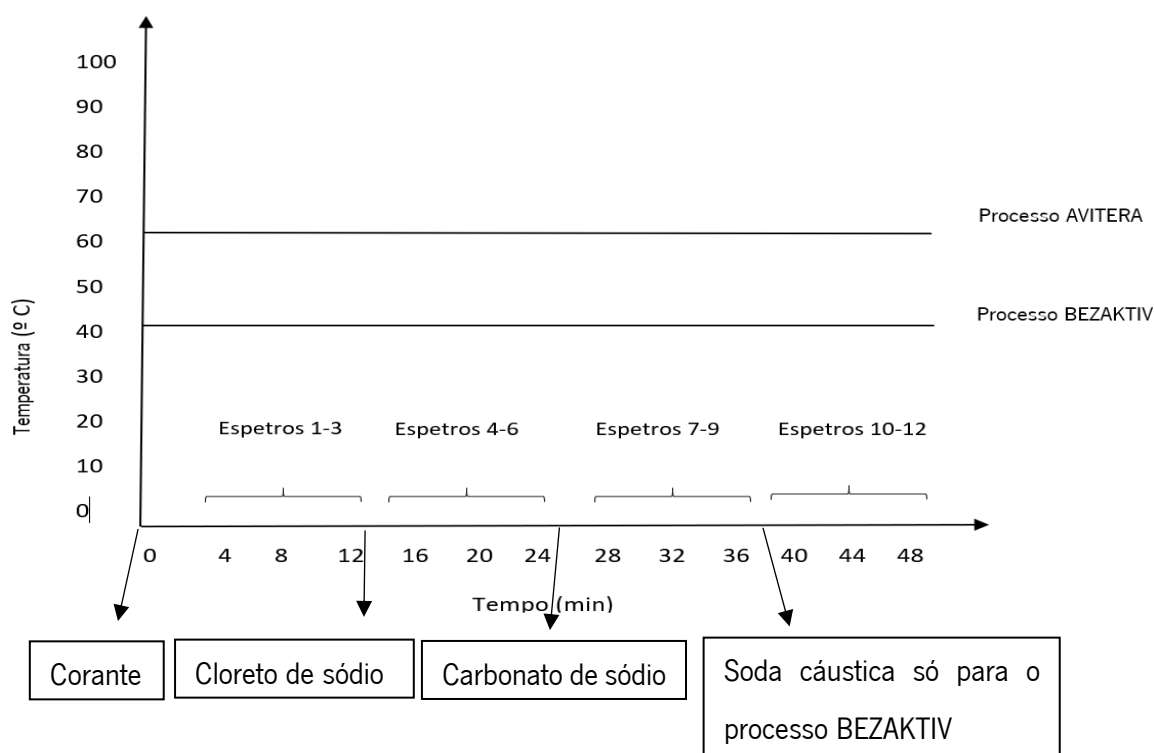


Figura 8: Processo utilizado para a avaliação da estabilidade espectral dos corantes

Iniciado o processo de análise foram sucessivamente recolhidas amostras de solução a intervalos de 4 minutos, as quais foram posteriormente alvo de traçado de espetros na região 380-680 nm. Toda a análise foi realizada no sistema integrado de monitorização da cor (SIMCOR) que automaticamente recolheu, dilui e analisou as várias amostras recolhidas.

Realça-se o facto de o processo de tingimento desenvolvido ser na realidade um processo simulado, uma vez que a fibra não foi nunca colocada na solução de tingimento, garantindo-se

desta forma que a concentração de corante na solução permanece inalterada durante o processo de análise.

3.2.3.2 Curvas de calibração dos corantes

Concluída a análise da estabilidade espectral dos corantes, procedeu-se à determinação das respetivas curvas de calibração. Para tal, preparou-se uma solução mãe de cada um dos corantes, com a concentração de 0,25g/L, a partir da qual o sistema SIMCOR (Sistema Integrado de Monitorização da Cor) preparou automaticamente soluções padrão com concentrações de 0,005 g/L, 0,010g/L, 0,020g/L, 0,030g/L, 0,040g/L e 0,050g/L, procedendo de seguida à sua análise. Com base nos dados recolhidos, o sistema determinou e armazenou as respetivas curvas de calibração, para de seguida as utilizar na avaliação das curvas de esgotamento.

3.2.3.3 Traçado das curvas de esgotamento de cada corante

Para se proceder à avaliação da cinética tintorial dos corantes, realizaram-se tingimentos de amostras de malha jersey 100% algodão com $150\text{g}/\text{m}^2$, utilizando uma razão de banho 1:20. A receita utilizada em cada caso, bem como os processos de tingimento adotados encontram-se representados na tabela 2, e figura 9 respetivamente.

Uma vez iniciado o processo de tingimento, o mesmo foi monitorizado através da utilização do SIMCOR (Sistema Integrado de Monitorização da Cor), o qual recolheu e analisou amostras da solução de tingimento, ao longo de todo o processo, com periodicidade de 4 minutos. Com base na informação recolhida, foram traçadas as curvas de esgotamento dos corantes, a partir das quais se concluiu acerca do comportamento tintorial de cada um deles.

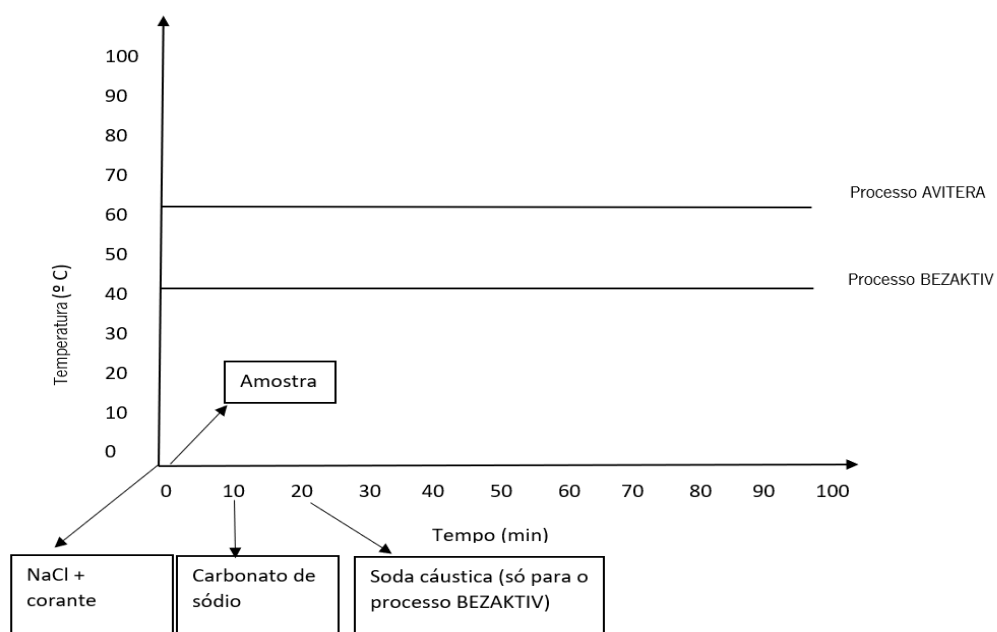


Figura 9: Processo de tingimento utilizado para o traçado das curvas de esgotamento dos corantes

4 Apresentação e discussão dos resultados

Passar-se-á de seguida à apresentação e discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados com o objetivo de avaliar a solidez dos tintos produzidos nas duas gamas de corantes avaliados.

4.1 Solidez dos tintos

4.1.1 Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino

Os resultados obtidos na avaliação da solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras tingidas com corantes AVITERA SE e BEZAKTIV GO encontram-se representados na tabela 3.

Pela análise dos mesmos pode concluir-se que o manchamento foi classificado com grau 5, para todas as fibras constituintes do testemunho multifibra, independentemente da gama do corante utilizado no tingimento.

Tabela 3: Resultado de solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino

Amostra	Alteração de cor	Manchamento					
		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílica	Lã
AVITERA SE	5	5	5	5	5	5	5
BEZAKTIV GO	5	5	5	5	5	5	5

4.1.2 Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial

A avaliação da solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial produziu os resultados apresentados na tabela 4.

Também neste caso foi atribuído o grau 5 a todas as amostras avaliadas, independentemente de se tratar da avaliação da alteração de cor ou do manchamento de qualquer das fibras que constituem o tecido multifibra utilizado como testemunho.

Tabela 4: Resultados da solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial

Amostra	Alteração de cor	Manchamento					
		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílica	Lã
AVITERA SE	5	5	5	5	5	5	5
BEZAKTIV GO	5	5	5	5	5	5	5

4.1.3 Solidez dos tintos à luz

Os resultados obtidos na avaliação da solidez à luz das amostras tingidas com as duas gamas de corantes analisados, encontram-se representadas na figura 10, sendo possível constatar que ambas sofreram alterações significativas, sendo por isso atribuído o grau 3 à amostra tingida com corantes BEZAKTIV GO e grau 4 à amostra tingida com corantes AVITERA SE.

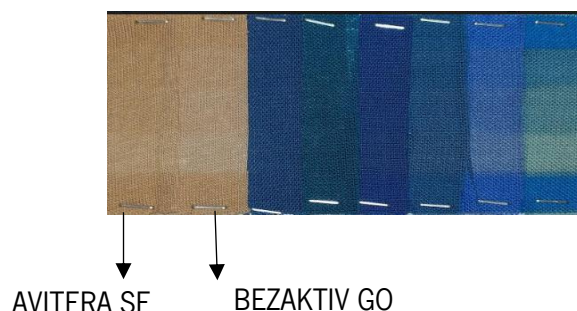


Figura 10: Resultado do teste de solidez dos tintos à luz

4.1.4 Solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido

Os resultados obtidos na avaliação da solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido encontram-se representados na tabela 5.

Pela análise dos mesmos é possível constatar que as amostras tingidas com os corantes AVITERA SE e BEZAKTIV GO não apresentam diferenças entre si, tendo sido sempre classificadas com grau 5, independentemente do ensaio se realizar no sentido da teia ou no sentido da trama.

Tabela 5: Resultado dos testes de solidez dos tintos à fricção a seco e húmido

Amostras	Fricção a seco à teia	Fricção a húmido à teia	Fricção a seco à trama	Fricção a húmido à trama	Alteração da cor
AVITERA SE	5	5	5	5	5
BEZAKTIV GO	5	5	5	5	5

4.1.5 Solidez dos tintos à água

Os ensaios realizados para avaliação da solidez dos tintos à água das amostras tingidas com corantes AVITERA SE e com corantes BEZAKTIV GO produziram os resultados apresentados na tabela 6. Analisando os mesmos é possível verificar que todas as amostras foram classificadas

com grau 5, quer no que respeita à alteração de cor da amostra, quer em relação ao manchamento de todas as fibras presentes no testemunho multifibra.

Tabela 6: Resultados da Solidez dos tintos à água

Amostras	Alteração de cor	Manchamento					
		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílica	Lã
AVITERA SE	5	5	5	5	5	5	5
BEZAKTIV GO	5	5	5	5	5	5	5

4.1.6 Avaliação global da solidez dos tintos produzidas com as duas gamas de corantes

Avaliando na globalidade os resultados obtidos na avaliação da solidez dos tintos produzidos com os corantes AVITER SE e com os corantes BEZAKTIV GO, é possível constatar que os mesmos alcançaram as classificações máximas (grau 5) na generalidade das avaliações realizadas, com exceção da solidez à luz. Neste caso verifica-se que os resultados obtidos (grau 3 no caso das amostras tingidas com os corantes BEZAKTIV GO e grau 4 nas amostras tingidas com os corantes AVITERA SE) podem apenas ser classificados como razoáveis, situação que vai de encontro àquilo que é genericamente considerado um dos principais pontos fracos dos corantes reativos.

Os excelentes índices de solidez obtidos nas restantes avaliações e em particular na avaliação da solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial vem demonstrar a eficácia dos tratamentos posteriores destinados à remoção do corante não fixado covalentemente às fibras, ficando demonstrado que o ensaboamento final realizado a 40°C no caso dos corantes BEZAKTIV GO e a 60°C no caso dos corantes AVITERA SE produz os resultados pretendidos, apesar de a temperatura a que se realiza o tratamento ser significativamente inferior aos 100°C normalmente utilizados na generalidade dos corantes reativos.

Este facto por si só traduz em grande poupança de energia e tempo de processamento que no seu conjunto contribuem para reduzir o custo global de processamentos reduzindo assim o impacto ambiental do processo.

4.2 Análise da estabilidade espectral dos corantes

Passa-se de seguida a apresentar os resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral das duas gamas de corantes reativos polifuncionais utilizadas no decorrer deste estudo.

4.2.1 Corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO

A análise da estabilidade espectral do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO, forneceu os resultados apresentados figura 11. Os três primeiros espectros referem-se à solução no momento em que esta continha apenas água e corante e como se verifica, os espectros apresentam um perfil estável nesta etapa. Após a adição do cloreto de sódio, ocorre um ligeiro decréscimo da absorvância registada, situação que poderá estar relacionada com a formação de agregados de corante a uma diminuição do número de espécies absorventes em solução e consequentemente a uma redução da absorvância da solução, tal como foi descrito por outros autores. (J.G. Santos, et al., 2009)

Após a adição do carbonato de sódio à solução, ocorre um desvio hipocrómico e batocrómico ainda que ligeiro em ambos os casos. Por fim, a adição do hidróxido de sódio não provoca alterações adicionais significativas no perfil espectral do corante.

Concluindo, verifica-se que a introdução do sal e a alteração do pH da solução de tingimento introduz ligeiras alterações do perfil espectral do corante que na sua globalidade não são muito significativos.

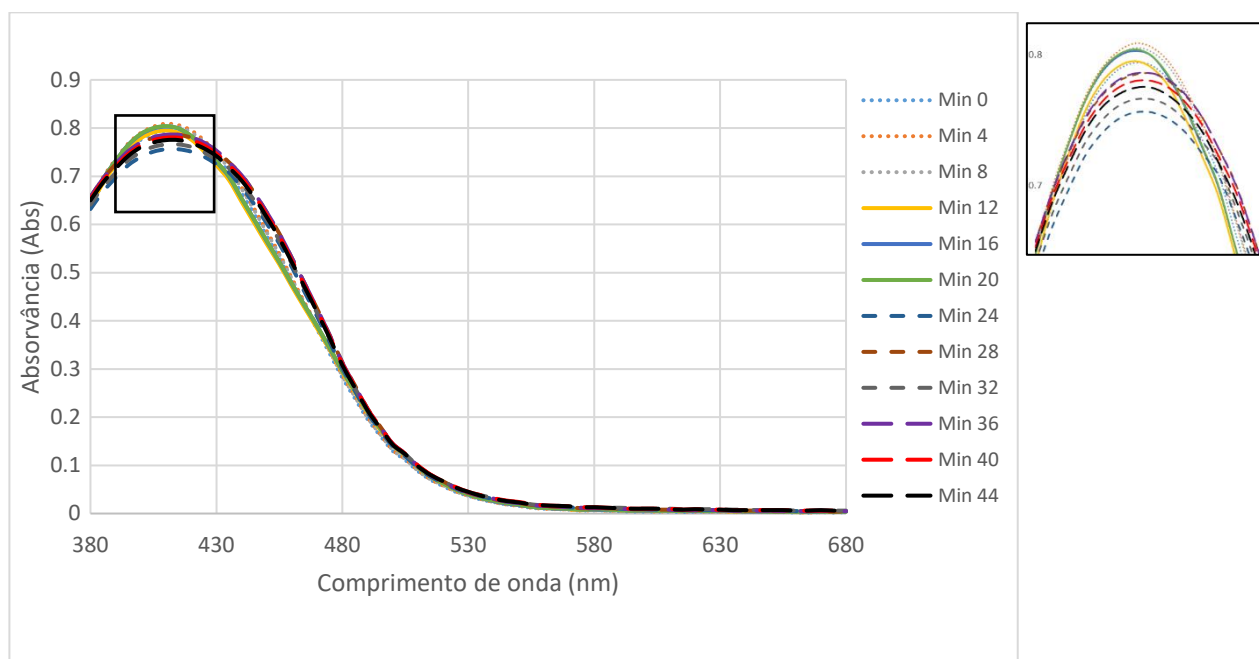
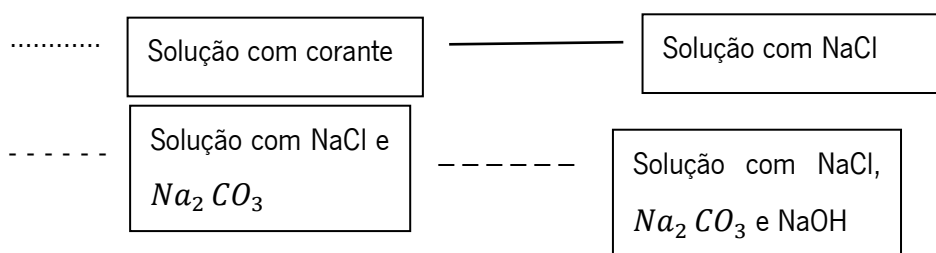


Figura 11: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO



4.2.2 Corante BEZAKTIV RED GO

Os resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral do corante BEZAKTIV RED GO, encontram-se representados na figura 12. Tal como se pode constatar pela sua análise, os espectros respeitantes à solução inicial em que apenas continha água e corante (minutos 4 – 12) apresentam um perfil estável.

Ao adicionar o cloreto de sódio (minutos 16 -24), o perfil espectral do corante sofre uma alteração significativa, resultado do aparecimento de desvios hipocrómicos e batocrómicos. Se o primeiro é relativamente comum nestas condições e pode resultar do aumento do estado de agregação do corante, já o desvio batocrómico é muito pouco usual após a adição de eletrólitos neutros, sendo pelo contrário relativamente comum quando ocorrem variações de pH da solução de tingimento.

A posterior adição de carbonato de sódio na solução induz desvios hipocrômicos bastante intensos, bem como um ligeiro desvio batocrômico e um alargamento generalizado da banda de absorção característica da solução. Por fim, a adição do hidróxido de sódio não introduz variações adicionais significativas no perfil espectral do corante.

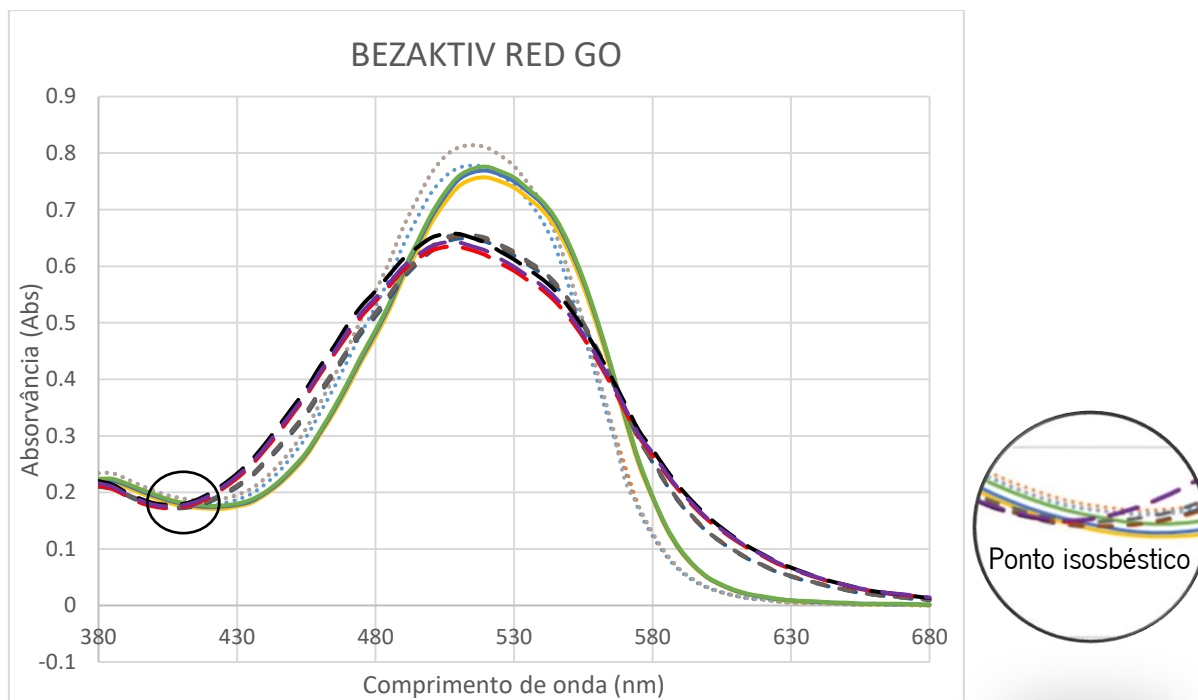
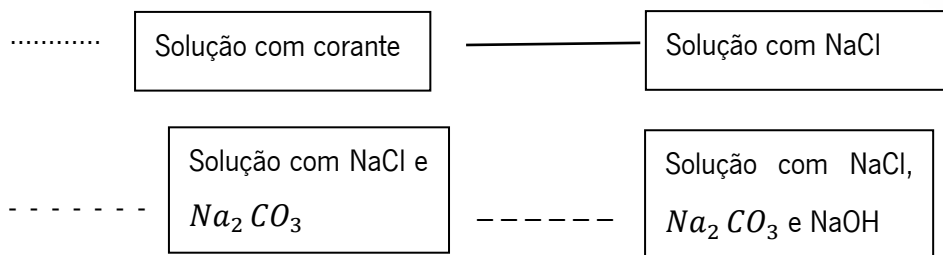


Figura 12: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV RED GO



Pela análise dos resultados obtidos, conclui-se pela impossibilidade da aplicação direta da lei de Beer-Lambert na quantificação da concentração deste corante nas soluções de tingimento, dada a existência de alterações significativas do seu perfil espectral, induzidas pela presença de cloreto de sódio na solução e pela alcalinização da mesma, resultante da adição de carbonato de sódio e de hidróxido de sódio.

No sentido de ultrapassar este problema, recorreu-se à utilização de uma técnica analítica já utilizada em outros trabalhos (J.G. Santos, et al., 2009) que consiste em diluir a solução de

tingimento com uma solução tampão a pH 5, com a composição descrita nos materiais e métodos. O objetivo desta técnica passa por tentar reverter as alterações espectrais verificadas, havendo registos que comprovam a eficácia desta técnica com alguns corantes reativos que apresentam este problema.

Assim, realizou-se novo ensaio para avaliar a estabilidade espectral do corante, utilizando a técnica anteriormente referida, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 13.

Pela análise dos mesmos é possível verificar que continuam a existir desvios batocrômicos e hipocrômicos após a adição do cloreto de sódio à solução. Já no que se refere à adição de carbonato de sódio, verifica-se que a sua inclusão na solução de tingimento continua também a induzir desvios hipocrômicos e um alargamento da banda de absorção, mas bastante menos intensos que os registados na análise anterior. Por fim, a adição de hidróxido de sódio incrementa um pouco mais o alargamento da banda de absorção que já se iniciara com a adição do carbonato de sódio.

Assim, apesar das melhorias registadas, as variações do perfil espectral que ainda se verificam com a aplicação desta técnica, são ainda demasiado intensas para que se possa aplicar diretamente a lei de Beer-Lambert na quantificação da concentração de corante em solução.

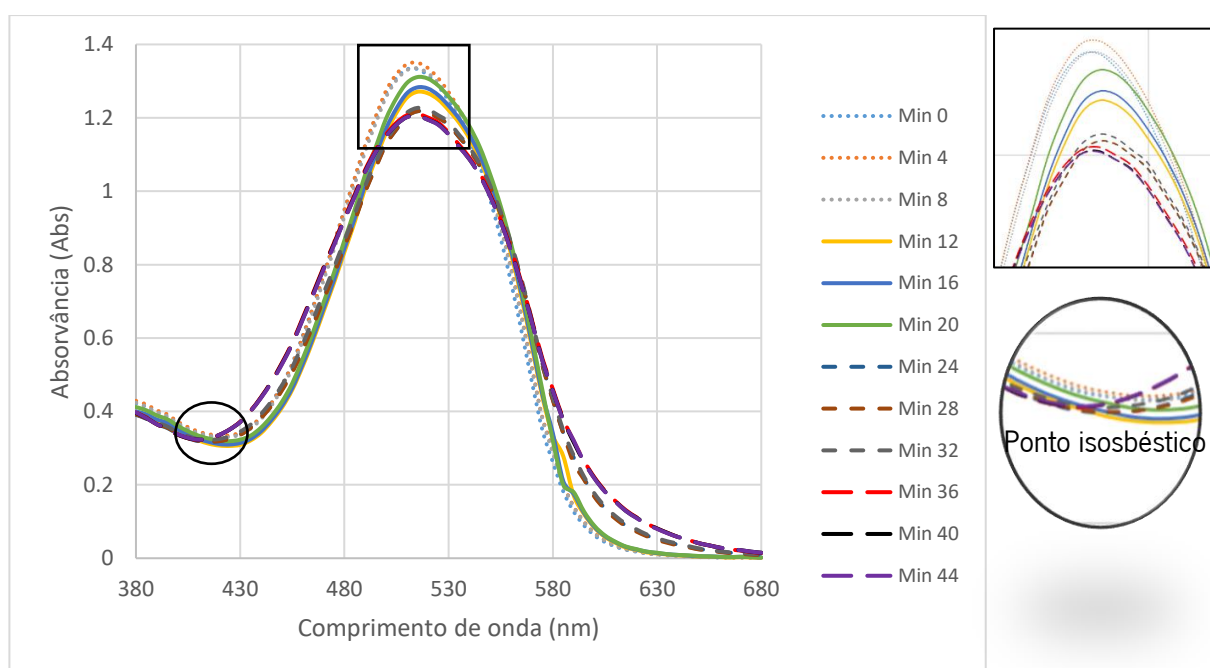
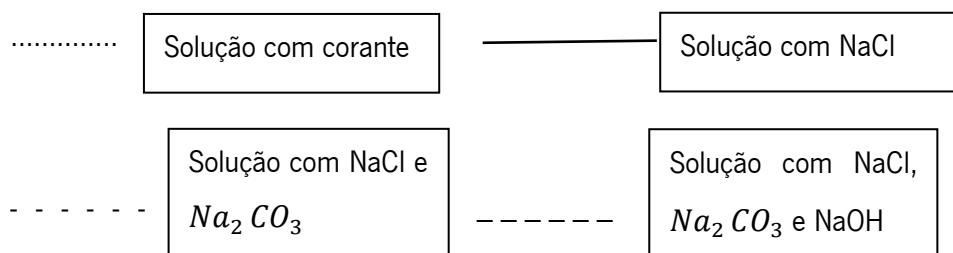


Figura 13: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV RED GO tamponado a pH 5



Uma análise mais pormenorizada dos conjuntos de espectros representados nas figuras 12 e 13, permite ainda perceber a existência de um ponto isobéstico no primeiro caso, ao comprimento de onda de 415 nm e de dois pontos isobésticos no segundo caso, aos comprimentos de onda de 415 nm e 550 nm, sendo que este apresenta uma intensidade de absorção bastante superior ao primeiro. Por essa razão a calibração do corante a este comprimento de onda permitirá o desenvolvimento de modelos mais fiáveis, dada a maior sensibilidade a pequenas variações na concentração de corante.

Conclui-se assim que apesar dos desvios registados no perfil espectral do corante, fruto da adição do cloreto de sódio à solução e da alteração do pH do meio que resulta da adição de carbonato de sódio e hidróxido de sódio, continua a ser possível desenvolver modelos de calibração que permitam a aplicação direta da lei de Beer-Lambert na quantificação da concentração de corante em solução. Para tal é necessário que a mesma se faça ao comprimento de onda de um dos pontos isobésticos detetados, preferencialmente aos 550 nm, pelas razões anteriormente apontadas.

4.2.3 Corante BEZAKTIV BLUE GO

Tal como se constata pela análise da figura 14, os espectros traçados nas diferentes condições de tingimento estão quase totalmente sobrepostos, não existindo alterações significativas no perfil espectral do corante, induzidas pela adição de cloreto de sódio e pela alteração do pH da solução.

Face a estes resultados torna-se possível concluir que a lei de Beer-Lambert pode ser aplicada na quantificação da concentração de corante em solução, uma vez que o seu perfil espectral permanece inalterado durante todo o processo de tingimento.

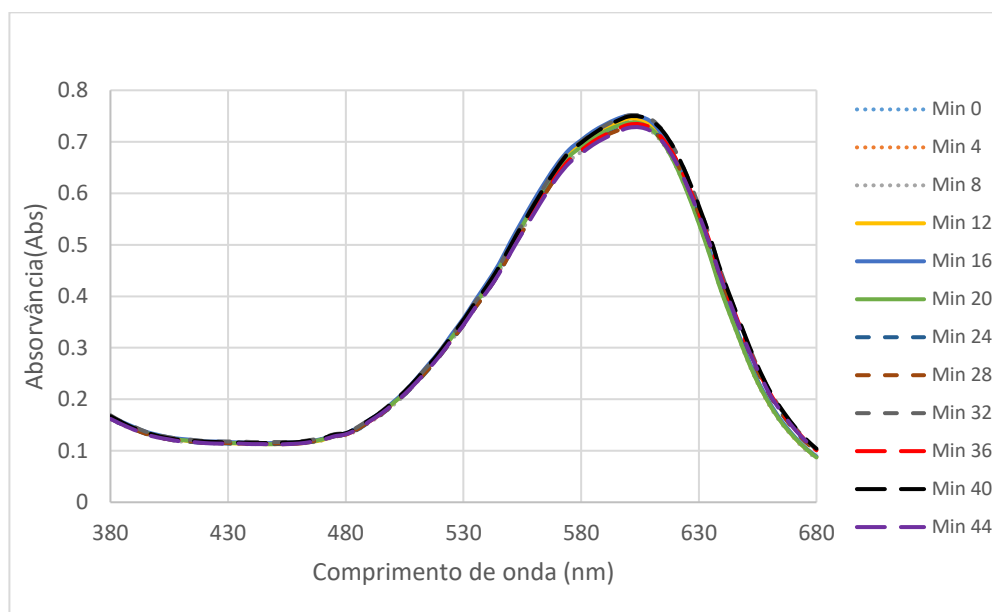
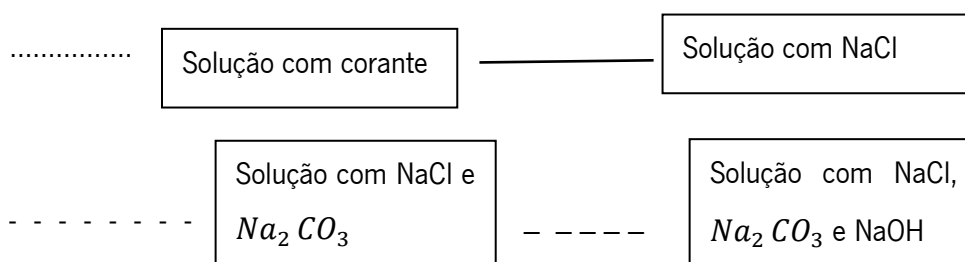


Figura 14: Estabilidade espectral do corante BEZAKTIV BLUE GO



Concluída a análise da estabilidade espectral dos corantes da gama BEZAKTIV GO podemos concluir que os corantes BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO e o corante BEZAKTIV BLUE GO, não apresentam desvios significativos, o mesmo não acontecendo com o corante BEZAKTIV RED GO. Assim, nos dois primeiros casos pode aplicar-se diretamente a lei de Beer-Lambert na análise quantitativa das soluções de tingimento, realçando-se, no entanto, o facto de no corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO poder existir uma ligeira margem de erro associada à utilização dos modelos de calibração desenvolvidos, dado as ligeiras alterações espectrais registadas no decurso do processo de análise.

4.2.4 Corante AVITERA YELLOW SE

Os resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral do corante AVITERA YELLOW SE, encontram-se representados na figura 15.

Analizando os três primeiros espectros, correspondentes ao instante em que a solução contém apenas água e corante, verifica-se que o perfil espectral permanece estável, sem se registrar qualquer tipo de desvio nesta etapa.

Após a adição dos eletrólitos, registam-se desvios hipocrômicos e hipsocrômicos. Os primeiros poderão estar associados à redução do número de espécies absorventes em solução que resulta do maior estado de agregação do corante, induzida pela presença do cloreto de sódio. Quanto ao segundo, resulta provavelmente de alterações estruturais do cromóforo do corante, sendo o seu aparecimento pouco usual após a adição de cloreto de sódio à solução de tingimento.

Por fim, a adição de carbonato de sódio, induz o aparecimento de desvios hiperocrômicos e batocrômicos.

Convém referir que neste caso foram apenas traçado 9 espectros, contra os 12 traçados na análise dos corante da gama BEZAKTIV, uma vez que os corantes AVITERA não utilizam hidróxido de sódio no seu processo.

Face aos resultados obtidos, podemos, portanto, concluir que a aplicação direta da lei de Beer-Lambert na quantificação da concentração de corante nas soluções de tingimento não é neste caso possível, dado a intensidade dos desvios registados induzidos pela introdução de cloreto de sódio e pela alteração do pH da solução de tingimento.

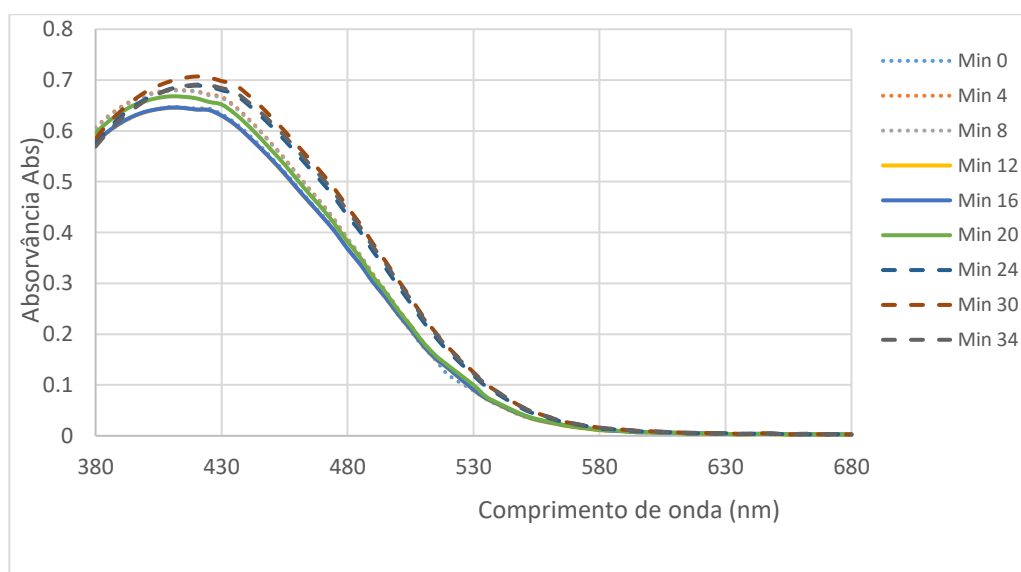
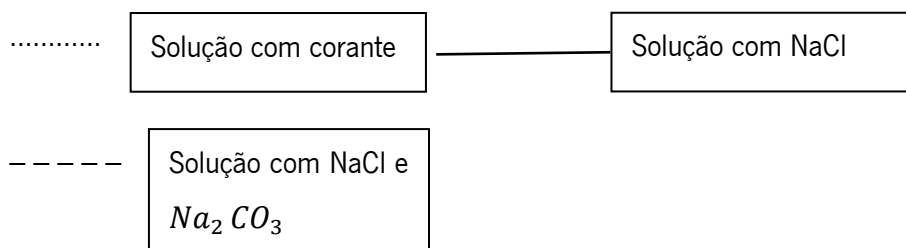


Figura 15: Estabilidade espectral do corante AVITERA YELLOW SE



Assim, e tal como acontece no caso do corante BEZAKTIV RED GO, procedeu-se também neste caso a uma nova análise, tamponando as soluções a pH 5, antes de proceder ao traçado do espectro da mesma.

Os resultados obtidos no decurso desta nova análise encontram-se representados na figura 16. Pela sua análise é possível constatar que o perfil espectral da solução permanece absolutamente estável desde o início até ao momento da introdução do carbonato de sódio, na solução de tingimento. No entanto, após a alteração do pH da solução ocorre um desvio hipercrómico e batocrómico do espectro, tal como se pode constatar pela análise dos espectros correspondentes aos minutos 28-36. Uma análise mais pormenorizada permite ainda identificar um ponto isobésticos ao comprimento de onda de 380 nm, que não existia na análise anterior.

Concluindo, podemos então afirmar que a análise quantitativa das soluções de tingimento que integram este corante deveria ser procedida de uma diluição da solução de tingimento com uma solução tampão a pH 5, com a composição descrita nos materiais e métodos.

A análise direta da solução conduziria à introdução de erros significativos, dados os desvios identificados que introduzem alterações significativas no perfil espectral do corante no decurso do processo de tingimento.

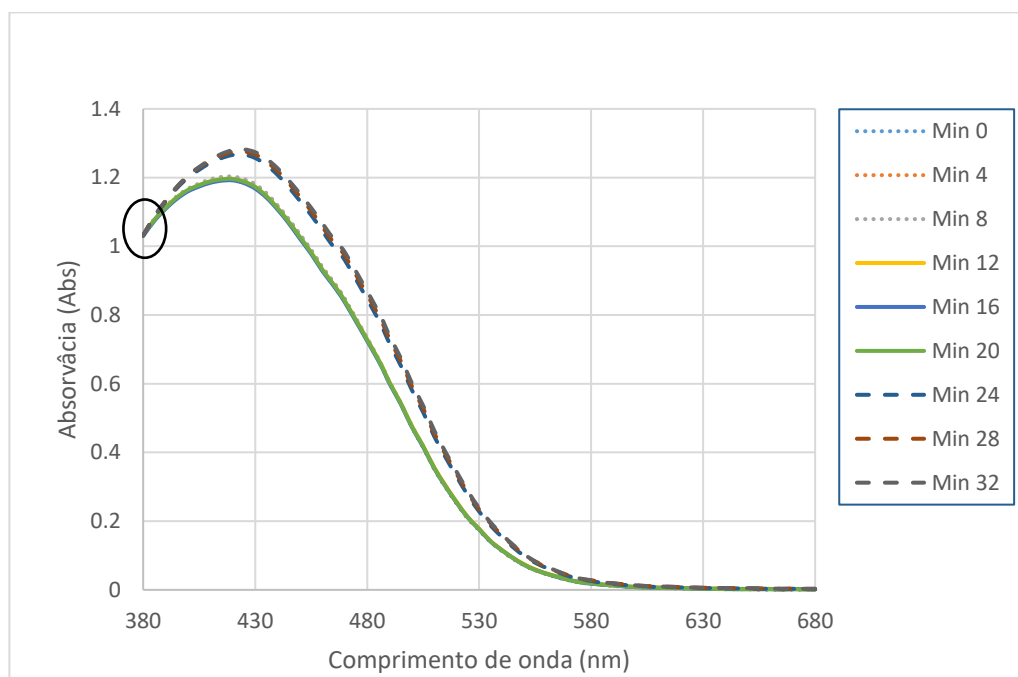
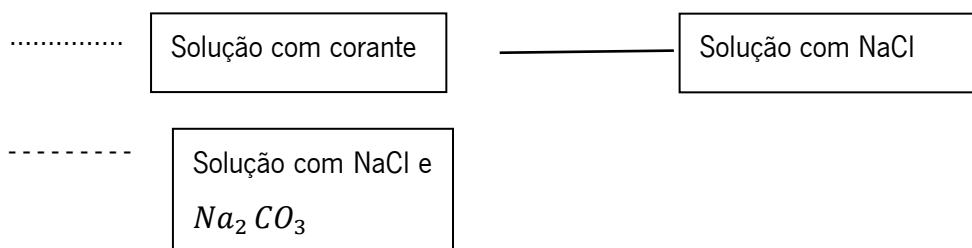


Figura 16: Estabilidade espectral do corante AVITERA YELLOW SE tamponada pH 5



4.2.5 Corante AVITERA RED SE

Os resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral do corante AVITERA RED SE, encontram-se representados na figura 17. Pela análise dos mesmos é possível verificar que das soluções que continham apenas corante (minutos 0-12) apresentam um perfil espectral estável, não registrando quaisquer tipo de desvios significativos. Após a adição de cloreto de sódio à solução constata-se que existe um ligeiro desvio hipocrômico, provavelmente derivado ao aumento do estado de agregação do corante, que se reproduz na redução da absorvância registrada. Por fim, com a introdução do agente alcalino na solução de tingimento regista-se um ligeiro desvio hipocrômico no perfil espectral da solução.

Apesar de se constatar que existem ligeiros desvios do perfil espectral da solução, induzidos pela adição de cloreto de sódio e de carbonato de sódio, a intensidade dos mesmos é no entanto relativamente reduzida, razão pela qual se entendeu que a aplicação direta da lei de Beer-Lambert

na análise quantitativa da concentração de corante nas soluções de tingimento não introduzirá erros significativos nos resultados.

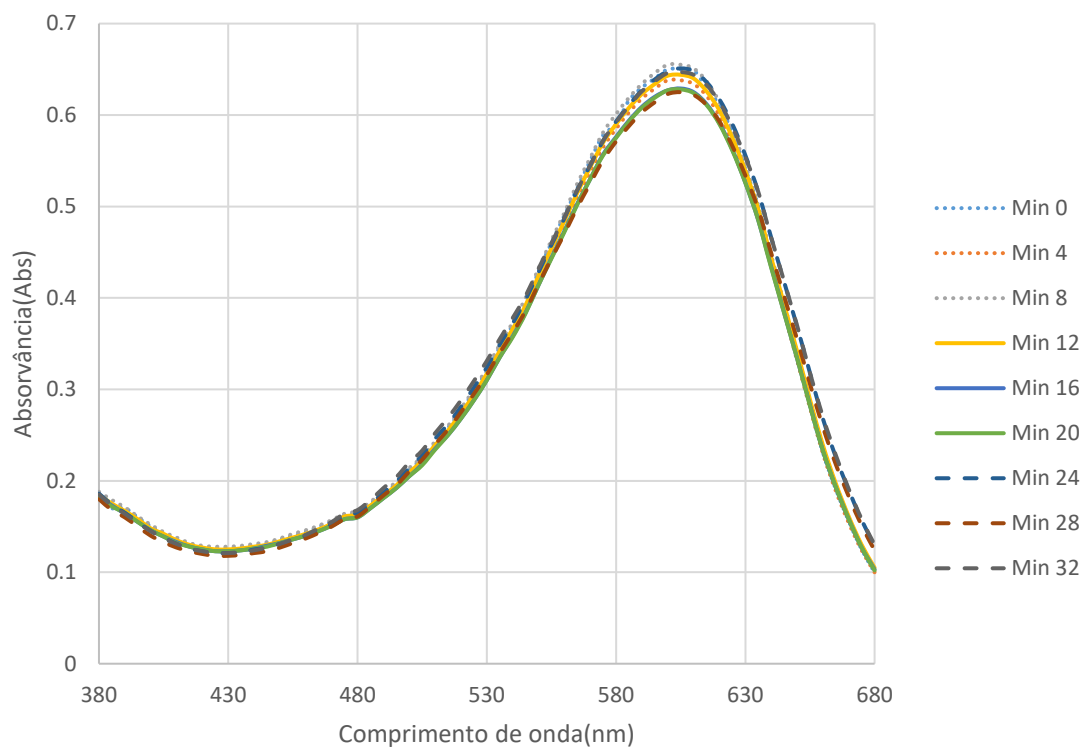
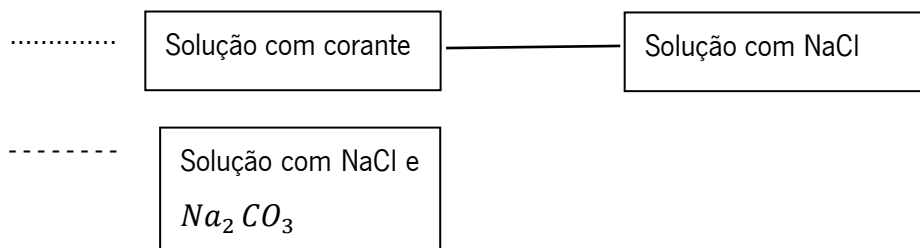


Figura 17: Estabilidade espectral do corante AVITERA RED SE



4.2.6 Corante AVITERA BLUE SE

Pela análise dos resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral do corante AVITERA BLUE SE, que se encontram representados na figura 18, é possível concluir que o perfil espectral das soluções avaliadas apresenta ligeiros desvios que, no entanto, não impedem a aplicação direta da lei de Beer-Lambert na análise quantitativa das soluções de tingimento.

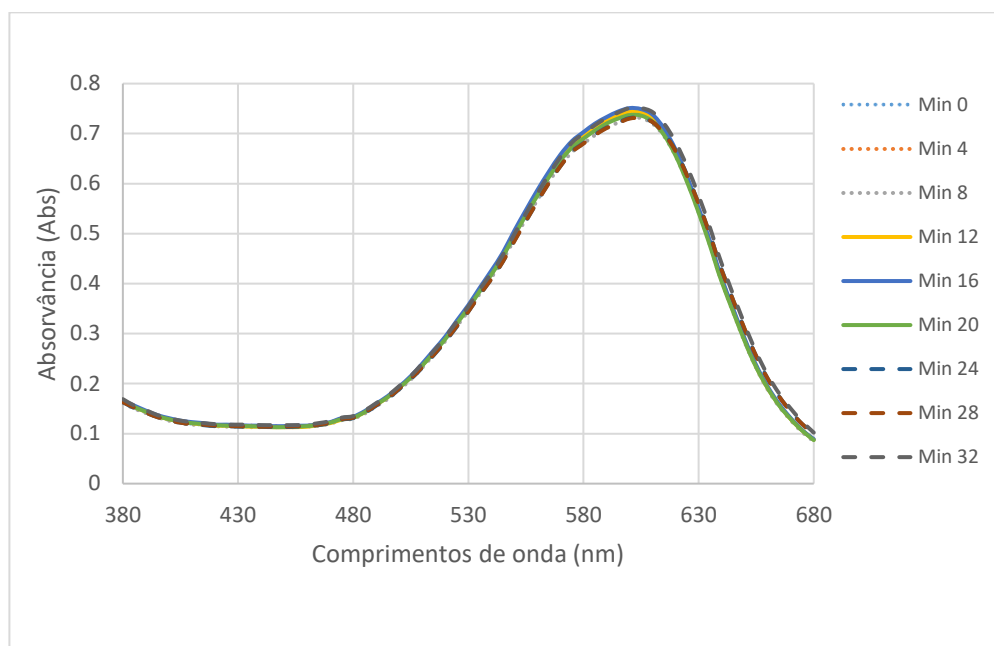
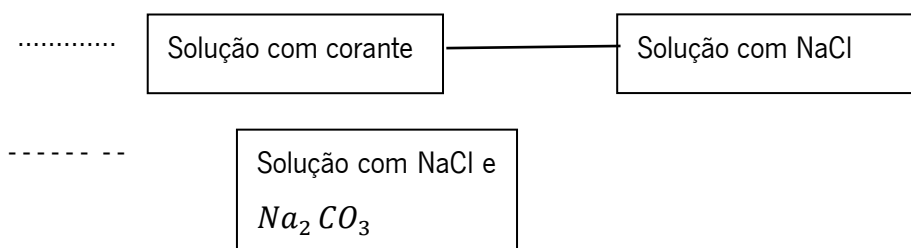


Figura 18: Estabilidade espectral do corante AVITERA BLUE SE



Analisando os resultados obtidos na avaliação da estabilidade espectral dos corantes AVITERA podemos concluir que com exceção do corante AVITERA YELLOW SE, que exige a diluição prévia com solução tampão a pH 5, com a composição descrita nos materiais e métodos, os restantes corantes permitem a aplicação direta da lei de Beer-Lambert na avaliação quantitativa da concentração de corante nas soluções de tingimento.

4.3 Avaliação do comportamento tintorial dos corantes

Para se proceder à avaliação do comportamento tintorial dos corantes, realizou-se um estudo individual de cada um deles, utilizando a metodologia anteriormente descrita no capítulo 3.2.3.

4.3.1 Corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO

Para avaliar o comportamento tintorial do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO determinou-se a sua curva de esgotamento, nas condições especificadas no ponto 3.2.3.1 tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 19. Como se pode constatar pela análise dos mesmos, a velocidade inicial de tingimento é relativamente acentuada, com esgotamentos próximos dos 30% aos 2 minutos de tingimento, situação que pode potenciar o aparecimento de irregularidades na distribuição do corante nas fibras e o consequente aparecimento de manchamentos.

Com a evolução do processo, a velocidade de tingimento vai progressivamente diminuindo, até que após a adição do carbonato de sódio à solução aos 10 minutos, ocorre um novo aumento significativo da velocidade de esgotamento do corante, tal como se comprova pelo incremento do declive da curva de esgotamento a partir desse instante. A posterior adição de hidróxido de sódio, aos 20 minutos, não altera significativamente o perfil da curva de esgotamento, tal como se pode constatar pela análise da figura 19.

Concluída a adição dos auxiliares, verifica-se que a evolução da curva de esgotamento tende para um equilíbrio, o qual é alcançado aproximadamente aos 60 minutos, com um nível de esgotamento na ordem dos 70%, valor que se situa bastante abaixo do anunciado pelo produtor do corante.

Face aos resultados obtidos e com o objetivo de tentar minimizar o risco do aparecimento de manchamentos, propõe-se a introdução de algumas alterações ao processo, nomeadamente no que se refere às adições do cloreto de sódio e do carbonato de sódio, as quais devem passar a ser feitas de forma doseada por um período mais alargado de tempo, de forma a minimizar a velocidade de tingimento excessiva que atualmente se regista no início do processo e a partir dos 10 minutos.

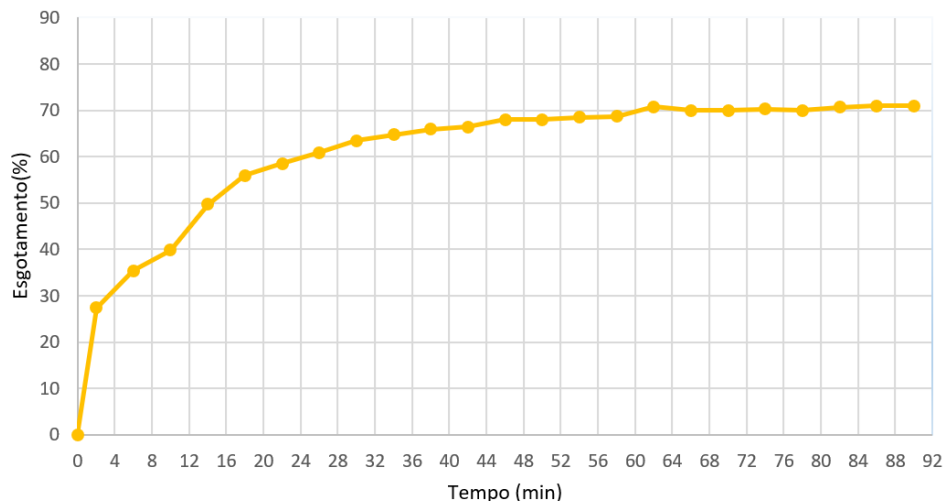


Figura 19: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO

4.3.2 Corante BEZAKTIV RED GO

Para avaliar o seu comportamento tintorial, determinou-se a curva de esgotamento do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO, nas condições especificadas no ponto 3.2.3.1, tendo-se obtido os resultados apresentados na figura 20. Pela análise do perfil da curva de esgotamento obtida, é possível concluir que tal como acontecia no caso anterior, também aqui a velocidade de tingimento no início do processo é relativamente elevada, situação que poderá potenciar o aparecimento de manchamentos.

Para minimizar o problema propõe-se a introdução de alterações ao processo, nomeadamente prolongar o período de doseamento do cloreto de sódio, reduzindo dessa forma a velocidade inicial de tingimento, situação que contribuirá para uma melhor igualização do corante na fibra, sendo esta situação particularmente importante quando se procede ao tingimento de cores claras.

Avaliando a curva de esgotamento deste corante é também possível concluir que a mesma alcança o equilíbrio aproximadamente aos 60 minutos de tingimento, com níveis de esgotamento na ordem dos 70%, valor que se situa bastante abaixo do anunciado pelo seu produtor.

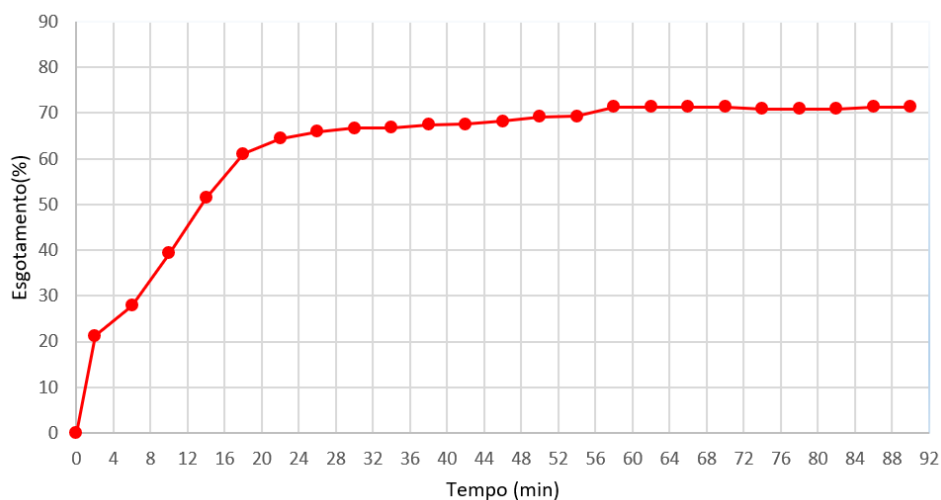


Figura 20: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV RED GO

4.3.3 Corante BEZAKTIV BLUE GO

Pela análise da curva de esgotamento do corante BEZAKTIV BLUE GO, aplicado nas condições descritas no ponto 3.2.3.1, apresentada na figura 21, pode-se concluir que de entre os corantes que compõem esta tricromia, este é aquele que apresenta a curva de esgotamento com declive menos acentuado e com velocidade de tingimento mais baixa, sendo por essa razão aquele que menor tendência apresentará para o aparecimento de manchamentos. Apesar disso, seria eventualmente possível baixar ainda mais a velocidade de tingimento no início do processo se a adição do cloreto de sódio e do carbonato de sódio fossem doseados por um período mais alargado de tempo.

Deve no entanto também realçar-se que este é também o corante desta tricromia que necessita de mais tempo para alcançar o equilíbrio, o qual ocorre aproximadamente aos 80 minutos, com um nível de esgotamento próximo dos 80%, que apesar de superior ao dos corantes anteriores, se situa ainda abaixo do rendimento anunciado para esta gama de corantes.

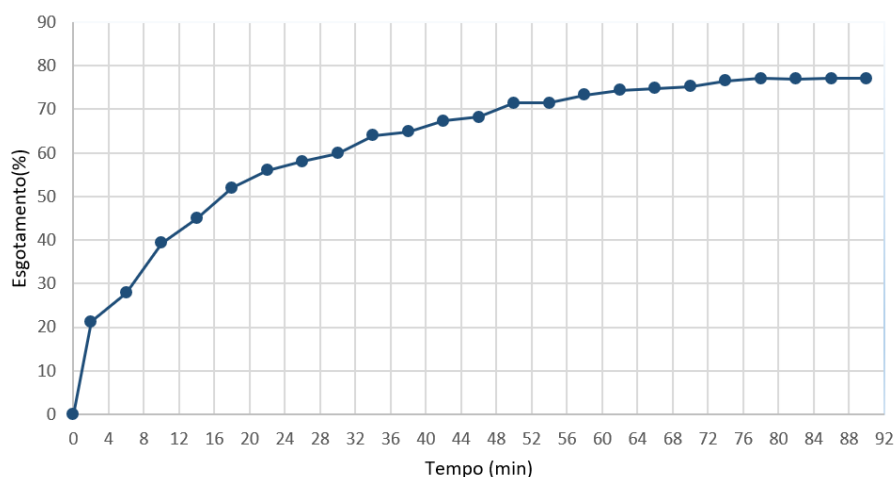


Figura 21: Curva de esgotamento do corante BEZAKTIV BLUE GO

Avaliando os níveis de esgotamento obtidos nos três corantes da gama BEZAKTIV GO é possível concluir que o mesmo se encontra bastante abaixo dos anunciados pelo seu produtor, nas condições de aplicação recomendadas. Será, no entanto, de realçar o facto de o único desvio registado em relação as mesmas, residir na utilização de uma razão de banho 1:20 contra as habituais 1:5 – 1:10 recomendadas e utilizadas industrialmente.

Com o objetivo de avaliar se a diminuição do rendimento do processo poderia ser explicada pelo aumento da razão de banho, realizaram-se tingimentos nas mesmas condições, com razão de banho de 1:10; 1:15 e 1:20, avaliando-se de seguida a intensidade colorística (K/S) das amostras tingidas. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 7, sendo possível constatar que apesar de se registar uma redução dos valores de K/S com o aumento da razão de banho, a mesma não explica por si só a diferença entre os 70-80% de esgotamento obtidos nos ensaios realizados e os mais de 90% anunciados pelos produtores dos corantes.

Tabela 7: Intensidade colorística (K/S) dos corantes

Corantes	Intensidade colorística (K/S)			Valor Δe	
	R:B 1:10	R:B 1:15	R:B 1:20	R: B 1:15	R: B 1:20
BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO	5.2	5.3	5.6	0.57	0.93
BEZAKTIV RED GO	7.5	7.55	7.52	0.33	0.28
BEZAKTIV BLUE GO	4.1	4.4	4.9	1.11	1.24
AVITERA YELLOW SE	6.8	7.0	7.2	0.75	0.45
AVITERA RED SE	7.5	7.55	8.0	0.83	0.79
AVITERA BLUE SE	7.2	7.3	7.35	0.43	0.22

4.3.4 Avaliação do comportamento tintorial dos corantes BEZAKTIV GO quando aplicados em tricromia

Para se poder avaliar o comportamento tintorial dos corantes quando aplicados em tricromia, realizou-se um ensaio com os três corantes, BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO, BEZAKTIV RED GO E BEZAKTIV BLUE GO, utilizando uma solução de tingimento com a composição descrita na tabela 1, e o processo descrito na figura 7.

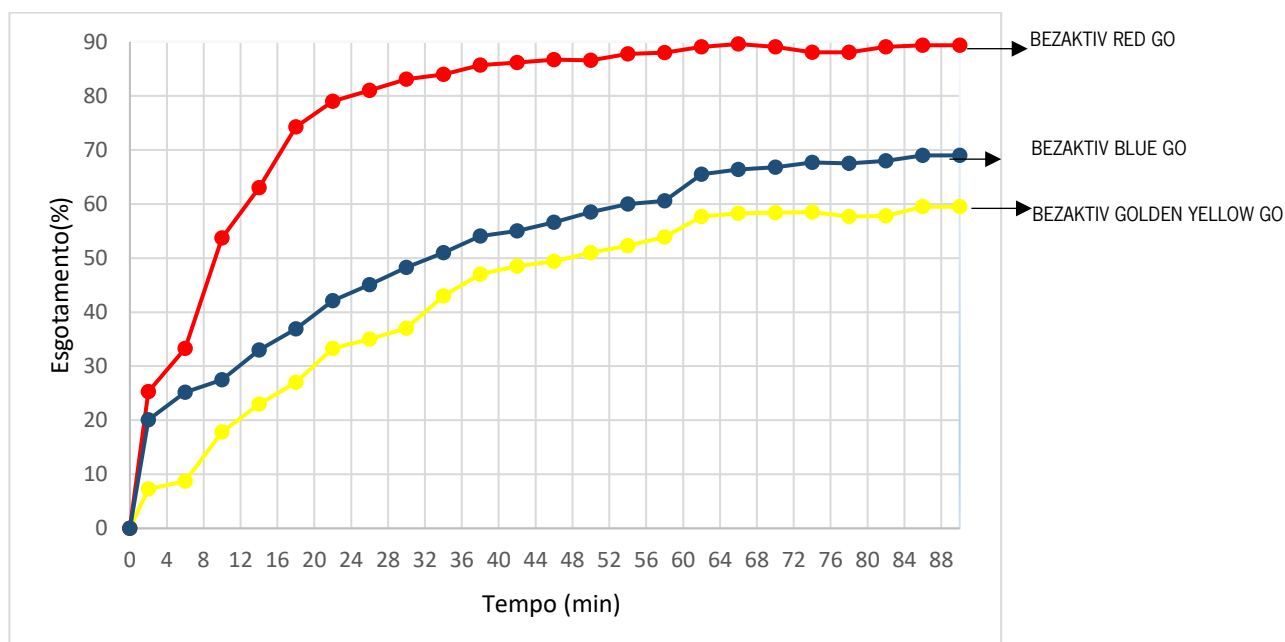


Figura 22: Esgotamento dos corantes BEZAKTIV em tricromia

Avaliando os resultados apresentados na figura 22, constata-se a existência de algumas alterações no comportamento tintorial dos corantes que compõem a tricromia. Essas alterações são especialmente perceptíveis no caso do corante BEZAKTIV GOLDEN YELLOW GO, o qual apresenta uma redução considerável da sua velocidade de tingimento, quando comparado com o seu comportamento tintorial quando aplicado isoladamente.

Essas alterações poderão dever-se à competição com os outros corantes presentes na solução, situação que poderá acabar por se traduzir numa redução de velocidade de absorção deste corante retardando assim a sua ligação à fibra, bem como numa diminuição da extensão em que a mesma ocorre, o que poderá também explicar a redução do esgotamento obtida na aplicação deste corante em tricromia.

Quanto aos restantes corantes, estes apresentam também algumas alterações significativas do rendimento no corante BEZAKTIV RED GO e uma ligeira redução no rendimento do corante

BEZAKTIV BLUE GO. Apesar disso, comparando as suas curvas de esgotamento aplicadas isoladamente com as correspondentes curvas de esgotamento quando aplicadas em mistura, verifica-se que o perfil das mesmas é bastante similar.

4.3.5 Corante AVITERA YELLOW SE

Pela análise das curvas de esgotamento do corante AVITERA YELLOW SE, aplicado nas condições descritas no ponto 3.2.3.1 apresentados na figura 22, pode verificar-se que o esgotamento do corante no início do processo é relativamente elevado, o mesmo acontece após a adição de carbonato de sódio aos 20 minutos.

A elevada velocidade de esgotamento que se regista nestas duas fases do processo poderá dificultar a igualização e a uniformidade do tinto. Para que tal não aconteça, a adição do cloreto de sódio deverá ser feita de forma doseada e gradual, para que o esgotamento do corante ocorra de forma mais uniforme, reduzindo a probabilidade da ocorrência de manchamentos e tornando o processo de tingimento mais seguro.

O mesmo se pode dizer em relação ao carbonato de sódio, uma vez que se nota um incremento significativo da velocidade de tingimento, após a sua adição à solução tingimento.

Pela análise da curva de esgotamento é também possível concluir que o esgotamento atinge o equilíbrio aproximadamente aos 50 minutos, com níveis de esgotamento de 60%, muito abaixo dos valores anunciados pelos produtores do corante.

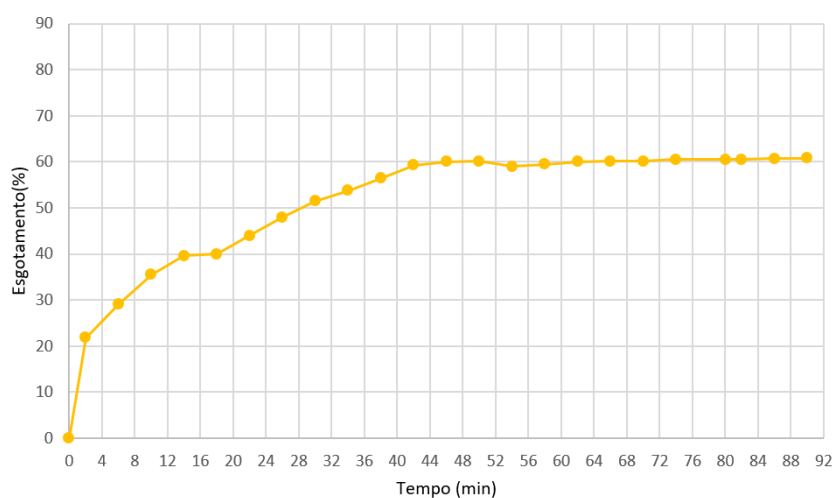


Figura 23: Curva de esgotamento do corante AVITERA YELLOW SE

4.3.6 Corante AVITERA RED SE

Pela análise das curvas de esgotamento do corante AVITERA YELLOW SE, aplicado nas condições descritas no ponto 3.2.3.1 apresentados na figura 24, é possível constatar que também neste caso a velocidade de tingimento no início do processo é bastante elevada.

No sentido de tentar colmatar esse problema a adição do cloreto de sódio deverá ser efetuada de forma gradual, reduzindo dessa forma a velocidade de esgotamento e facilitando uma melhor igualização do corante. Pode-se verificar também que a adição do carbonato de sódio aos 10 minutos, contribui para a manutenção de uma velocidade de tingimento bastante acentuada, situação que poderá ser corrigida se a adição for realizada de forma doseada ao longo do tempo, aumentando dessa forma a probabilidade de se obter tintos mais uniformes.

Contata-se ainda que o esgotamento alcança o equilíbrio aproximadamente aos 60 minutos com níveis de esgotamento na ordem dos 70%, bastante abaixo daquilo que seria expetável para esta gama de corantes.

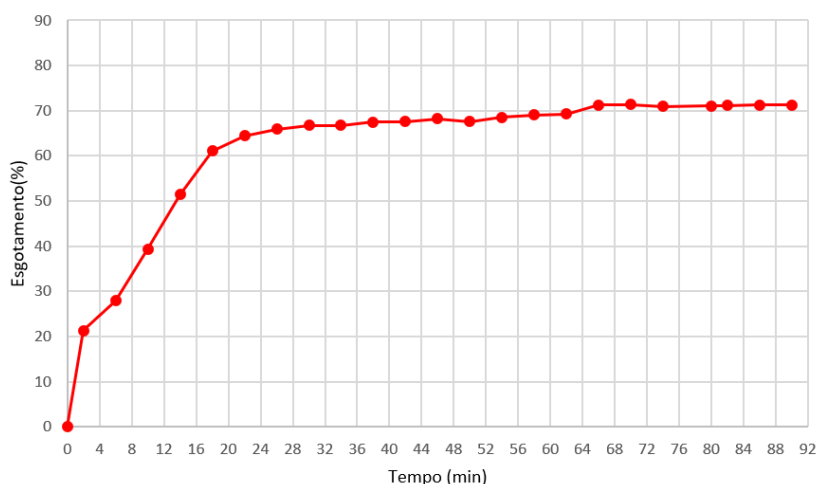


Figura 24: Curva de esgotamento do corante AVITERA RED SE

4.3.7 Corante AVITERA BLUE SE

Pela análise das curvas de esgotamento do corante AVITERA BLUE SE, apresentadas na figura 25, verifica-se que a velocidade de esgotamento no início do processo é bastante elevada, situação que poderá potenciar uma distribuição irregular do corante nas fibras e consequentemente o aparecimento de manchamentos.

Para tentar minimizar este problema, podem introduzir-se alterações no processo, principalmente quando se procede ao tingimento de cores claras, fazendo com que a adição do

cloreto de sódio ocorra por etapas, reduzindo dessa forma a velocidade de esgotamento e aumentando a probabilidade da obtenção de tintos uniformes.

Constata-se ainda que o esgotamento alcança o equilíbrio aproximadamente aos 40 minutos com níveis de esgotamento na ordem dos 70%, bastante abaixo daquilo que seria esperado para esta gama de corantes.

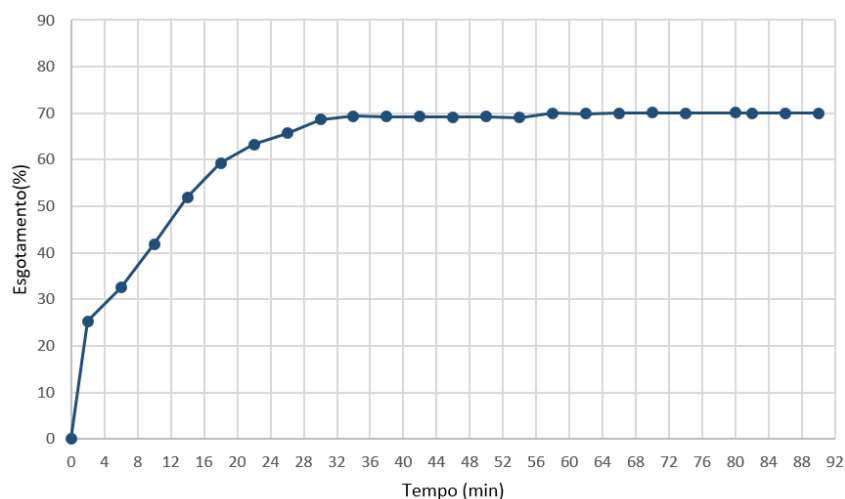


Figura 25: Curva de esgotamento do corante AVITERA BLUE SE

4.3.8 Avaliação do comportamento tintorial dos corantes AVITERA em tricromia

Para se poder avaliar o comportamento tintorial dos corantes AVITERA SE quando aplicados em tricromia, realizou-se um ensaio com os três corantes, utilizando a receita descrita na tabela 1, e o processo da figura 7.

Nota-se que após a adição do carbonato de sódio aos 10 minutos a velocidade de tingimento que já era relativamente elevada sofre ligeiro incremento, pelo que a adição faseada do carbonato de sódio poderá contribuir para reduzir a velocidade de tingimento, tornando o processo mais seguro.

Como se pode também constatar pela análise da curva de esgotamento o processo alcança o equilíbrio aproximadamente aos 40 minutos com um nível de esgotamento na ordem dos 70%, também neste caso bastante abaixo daquilo que seria esperado e que é anunciado para esta gama de corantes.

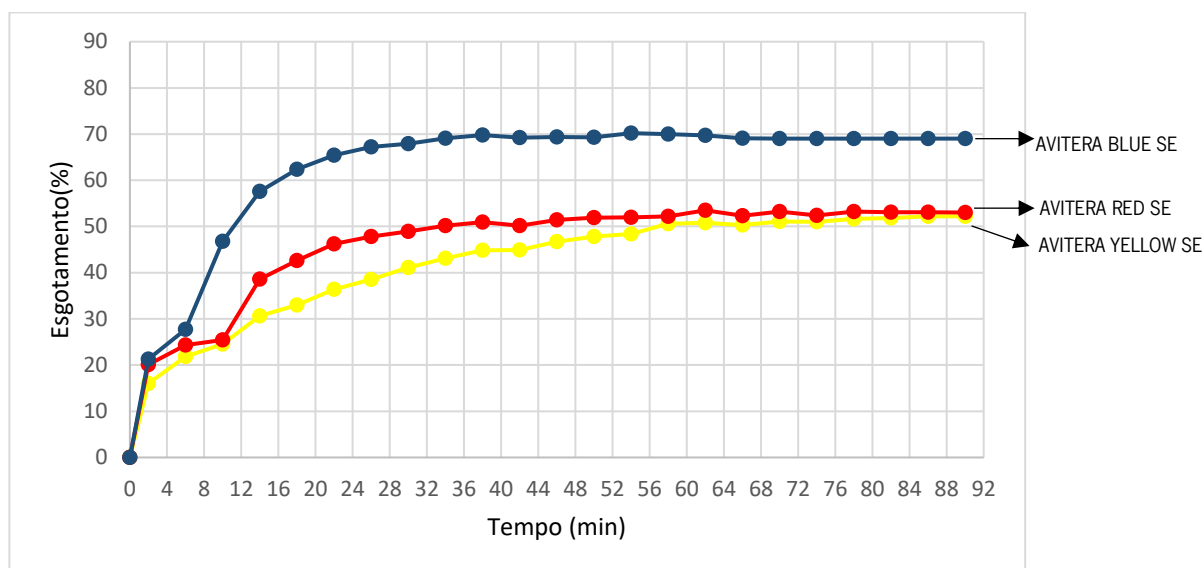


Figura 26: Esgotamento dos corantes AVITERA em tricromia

Avaliando os resultados apresentados na figura 26 é possível constatar que apenas o corante AVITERA BLUE GO apresenta um perfil da curva de esgotamento e um rendimento tintorial semelhante ao registrado na sua aplicação isolado.

Os restantes dois corantes, AVITERA RED SE e AVITERA YELLOW SE apresentam alterações significativas nas suas curvas de esgotamento e no rendimento tintorial, sendo que estes apresentam descida de 10-20 % quando comparados com o seu rendimento tintorial obtidos na aplicação isolada destes corantes.

Uma análise mais pormenorizada das curvas de esgotamento permite ainda concluir que as principais diferenças ocorrem na fase alcalina do processo, verificando-se uma redução substancial da quantidade de corante esgotado nesta fase.

Tal como acontecia na tricromia anterior, estas alterações podem dever-se a mecanismos de competição entre vários corantes na sua ligação à fibra que acabam por favorecer os corantes com maior afinidade e maior reatividade.

5 Conclusão

O objetivo deste estudo consistiu na avaliação comparativa de duas gamas de corantes reativos polifuncionais. Para tal, procedeu-se à avaliação da solidez dos tintos com elas produzidas e do seu comportamento tintorial, tentando identificar as vantagens e desvantagens inerentes à utilização de cada uma das gamas, bem como identificar a maior ou menor propensão que cada uma delas apresenta para a produção de tintos não conformes, em especial caso na produção de cores claras.

Para a avaliação das propriedades da solidez dos tintos foi reproduzida uma cor clara mais concretamente um bege (pantone 17-1320 TCX) com as duas gamas de corantes verificando-se que, excetuando a solidez à luz, os resultados obtidos foram excelentes para as duas gamas de corantes. No caso da solidez à luz os resultados obtidos pelos corantes da gama AVITERA SE (grau 4), foram ligeiramente superiores aos da gama BEZAKTIV GO (grau 3), embora em nenhum dos casos a solidez à luz possa ser considerada boa.

Para a análise do comportamento tintorial dos corantes, determinaram-se as respetivas curvas de esgotamento quando aplicadas individualmente e em mistura. Os resultados obtidos permitem concluir que não existem diferenças muito significativas entre os corantes estudados. Assim, de uma forma geral todos eles apresentam velocidade de tingimento demasiado elevadas no início do processo o que poderão ser corrigidas efetuando o doseamento do cloreto de sódio e dos agentes alcalinos. De igual forma foi perceptível a existência de rendimentos bastante abaixo dos anunciados pelos produtores em ambas as gamas de corante, sendo este facto ainda notório no caso dos corantes BEZAKTIV GO.

Podemos assim concluir que apesar de muito semelhantes entre si, quer no que se refere ao comportamento tintorial, quer no que se refere aos níveis de solidez obtidos, os corantes da gama AVITERA SE apresentam uma ligeira vantagem em relação aos da gama BEZAKTIV GO pelo facto de apresentarem níveis de solidez à luz ligeiramente mais elevados e rendimentos tintoriais que em média são também ligeiramente superiores.

Por outro lado, a gama de corantes reativos polifuncionais BEZAKTIV GO tem um processo de tingimento mais curto, e temperatura de tingimento inferior, como podemos constatar pela análise da figura 4, fatores que no seu conjunto contribuem para reduzir o impacto ambiental e os custos globais do processo de tingimento.

6 Perspetivas futuras

Em função dos resultados obtidos no decurso do presente trabalho seria importante dar continuidade ao estudo, em especial no que se refere aos seguintes pontos:

- Implementar as ações corretivas aos processos de tingimento propostas no âmbito da avaliação do comportamento tintorial dos corantes;
- Avaliar o comportamento tintorial dos corantes, após a introdução das alterações ao processo anteriormente mencionadas;
- Identificar as razões que poderão estar na origem do baixo rendimento tintorial demonstrado pelas duas gamas de corantes estudadas;
- Identificar as possíveis causas que estarão na origem da significativa redução do rendimento tintorial que alguns dos corantes apresentam quando aplicados em tricromias.

Bibliografia

- Almeida Mendes, M. F. d., 2009. *Conceitos da lei de Beer*. [Online]
Available at: <http://www.ufrgs.br>
- Amorim, T., 2014. *Química das matérias primas*. Universidade do Minho(Braga): s.n.
- Araújo, M. & Castro, M. e., 1984. *MANUAL DE ENGENHARIA TEXTIL*. I ed. Av. de Berna Lisboa: FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN.
- Bacherier, B. & Gourlot, J.-P., 2018. *Manual de qualidade da fibra*. [Online]
Available at: <https://A-fibra-de-algodao-parte-2.com>
[Acedido em 12 06 2018].
- Carneiro, N., 2018. *Clorimetria*. Universidade do Minho(Braga): s.n.
- Castro, M. e., 1986. *Manual de Engenharia Textil*. Lisboa: s.n.
- celulose, F. e. d., s.d. *Carbohydrates*. [Online]
Available at: <http://www.biology-pages.info>
- CHT, 2015. *CHT*. [Online]
Available at: <https://www.cht.com>
- CIE, s.d. *CIE*. [Online]
Available at: <http://www.cie.co.at/>
[Acedido em 08 09 2018].
- Datacolor, 2018. *Datacolor*. [Online]
Available at: <https://www.datacolor.com>
[Acedido em 31 8 2018].
- Dye, T., s.d. *Textile Dye*. [Online]
Available at: <http://www.scielo.br>
- Gomes, J., 2001. Química das Cores e Corantes. *Química das cores e Corantes*.
- Gomes, R., s.d. *Química da cor e corantes*. s.l.:s.n.
- Heaton, A., 1994. *The Chemical Industry*. Glasgow G642 NZ: Blackie Academic & Professional.
- Hirschler, R., 2002. *Apostila de Colorimetria Aplicada na Indústria Têxtil*. [Online]
Available at: <http://www.marinha.mil.br>
[Acedido em 26 08 2018].

[https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_MJOS-A2CFHM_3F2AB9/\\$file/Flyer_Bezaktiv_GO.pdf](https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_MJOS-A2CFHM_3F2AB9/$file/Flyer_Bezaktiv_GO.pdf), s.d. *cht*. [Online]
Available at: <https://www.cht.com>

Huntsman, 2014. *Huntsman*. [Online]
Available at: <http://www.huntsman.com>

J.G. Santos, et al., 2009. *A study on the spectral changes of reactive textile dyes and their implications for online control of dyeing processes*. s.l.:Color. Technol.

M. Clark, 2011. *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*. s.l.:Woodhead Publishing Limited.

M., 2012. <http://www.gamma-sci.com/colorimetry/>. [Online]
Available at: <http://www.gamma-sci.com/colorimetry/>

Merck, 2019. *sigmaaldrich*. [Online]
Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/>

mundodeflores, 2015. *rosas-algodão-bravo*. [Online]
Available at: <http://www.mundodeflores.com>
[Acedido em 20 09 2018].

N.N. Mahapatra, 2016. Textile dyes. Em: *Textile dyes*. s.l.:Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.

Perkin, W., 1996. *Science History Institute*. [Online]
Available at: <http://www.sciencehistory.org/historical-profile/william-henry-perkin>
[Acedido em 15 05 2018].

Santos, J., 2016. *Preparação e tingimento*. Guimarães(Braga): s.n.

Shore, J., 1985. *Cellulosics Dyeing*. [Online]
[Acedido em 2018].

Shore, J., 1995. *Cellulosics dyeing*. s.l.:s.n.

Soares, G., 2017. *Corantes reativos*. Universida de do Minho(Braga): s.n.

TDS Hamilton & K.Razi Naqvi, s.d. *Isosbestic points in emission spectra*. [Online]
Available at: <https://www.sciencedirect.com>

Weller, M., Overton, T., Rourke, J. & Armstrong, F., s.d. *Química organica*. [Online]
Available at: <https://books.google.pt>